OCT 30 1933

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BORN-Göttingen, BRAUNE-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CENTNERSZWER-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, F. G. DONNAN-London, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-London, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Lüttich, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Danzig, KRÜGER-Greifswald, KUHN-Karlsruhe, LADENBURG-Princeton, LANDÉ-Columbus, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LUTHER-Dresden, MARK-Wien, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Genf, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. UND W. NODDACK-Berlin, PANETH-London, POLANYI-Berlin, RIESENFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHEIBE-München, SCHMIDT-Münster, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Göttingen, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WINTHER-Kopenhagen, WOLF-Kiel, UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:
M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

23. BAND, HEFT 1/2

MIT 61 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1933 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1933

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (B)

Inhalt.

Seite

L. Farkas und *H. Sachsse*, Über die homogene Katalyse der Para-Orthowasserstoffumwandlung unter Einwirkung paramagnetischer Moleküle. I. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 6. 33) 1

L. Farkas und *H. Sachsse*, Über die homogene Katalyse der Para-Orthowasserstoffumwandlung unter Einwirkung paramagnetischer Ionen. II. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 6. 33) 19

E. Wigner, Über die paramagnetische Umwandlung von Para-Orthowasserstoff. III. (Eingegangen am 28. 6. 33) 28

W. Marx, Zur Kenntnis der Zersetzung aliphatischer Äther durch heterogene Katalyse. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 6. 33) . . 33

G. Damköhler, Eine statistische Ableitung der Adsorptionsisotherme binärer Gasgemische. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 23. 6. 33) . . 58

G. Damköhler, Über die Adsorption von N_2—*Ar*-Gemischen. (Mit 15 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 6. 33) 69

L. Farkas, Über einige photochemische Reaktionen in Lösungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 5. 7. 33) 89

Gertrud Buthmann, Einfluss des Lösungsmittels auf Reaktionsgeschwindigkeiten. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 7. 7. 33) 100

Günther Briegleb, Über den polaren Aufbau der Moleküle und die Natur der Nebenvalenzkräfte. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 7. 33) 105

E. Bartholomé, Über den Bindungscharakter in den Halogenwasserstoffen auf Grund absoluter Intensitätsmessungen der ultraroten Grundschwingungsbanden. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 7. 33) 131

E. Bartholomé, Das Ultrarotspektrum von Propan und Diacetylen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 7. 33) 152

R. Kaischew und *L. Krastanow*, Über das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ bei Kristallen und Flüssigkeiten. (Eingegangen am 3. 8. 33) 158

H. Braune und *S. Knoke*, Die Kernabstände der Quecksilberhalogenide ($HgCl_2$, $HgBr_2$, $HgCl_2$). (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 7. 33) . 163

K. F. Bonhoeffer und *G. W. Brown*, Über den Austausch von Wasserstoff zwischen Wasser und darin gelösten wasserstoffhaltigen Verbindungen. (Eingegangen am 16. 8. 33) 171

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Erwin Sauter, Universalkamera und „selbstindizierende" Drehkristallkamera. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 9. 33.)

W. Kemula, Beitrag zur Kenntnis des WEIGERT-Effektes. (Einfluss der Farbstoff-Konzentration auf den Photodichroismus.) (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 9. 33.)

W. E. Schmid, Geräte für röntgenographische Feinstrukturuntersuchung. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 9. 33.)

G. W. Chodakow, Zur elektrostatischen Theorie chemischer Verbindungen. Mitteilung 1. Das chemische Gleichgewicht in wässeriger Lösung als elektrostatisches Problem. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 9. 33.)

Über die homogene Katalyse der Para-Orthowasserstoffumwandlung unter Einwirkung paramagnetischer Moleküle. I.

Von

L. Farkas und **H. Sachsse.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 33.)

Die durch paramagnetische Stoffe katalysierte Para-Orthowasserstoffumwandlung wird am O_2, NO und NO_2 zum Teil in grösserem Temperaturbereich untersucht und diskutiert. H-atomhaltige Lösungsmittel, insbesondere Wasser, bewirken ebenfalls eine Umwandlung, die den Kernmoment des H-Atoms in diesen Lösungsmitteln zugeschrieben wird.

Wir haben an anderer Stelle die ersten Beobachtungen mitgeteilt[1]), durch die eine neue homogene Umwandlungsweise von Para- in Orthowasserstoff und umgekehrt gekennzeichnet ist, die neben der wohlbekannten Atomaustauschreaktion

$$H + pH_2 \rightleftarrows oH_2 + H$$

existiert[2]).

Diese zweite Art der Umwandlung findet immer dann statt, wenn pH_2 oder oH_2 mit paramagnetischen Molekülen oder Ionen zusammenstösst und lässt sich durch die Reaktionsgleichung darstellen

$$pH_2 + X \rightleftarrows oH_2 + X, \qquad (1)$$

wobei X den paramagnetischen Stosspartner bedeutet. Bewirkt wird die Umwandlung durch die Störung, die das H_2-Molekül während des Stosses im inhomogenen Magnetfeld des Stosspartners erfährt. Diese Störung hebt das normalerweise geltende Übergangsverbot $p \rightleftarrows o$ zum Teil auf, so dass bei einem gewissen Bruchteil der Stösse ein Übergang von den Para- zu den Orthozuständen und umgekehrt ermöglicht wird[3]).

---

[1]) L. Farkas und H. Sachsse, Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss. **1923**, 268. [2]) A. Farkas, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 419. 1930 und K. H. Geib und P. Harteck, Z. physikal. Ch. Bodenstein-Festband 849. 1931. [3]) Auch in heterogener Phase findet eine paramagnetische Umwandlung von $pH_2 \rightleftarrows oH_2$ statt, wie es die Untersuchungen von K. F. Bonhoeffer, A. Farkas und K. Rummel (Z. physikal. Ch. (B) **21**, 225. 1933) gezeigt haben. Siehe ferner die Notiz von H. S. Taylor und

Der Vollständigkeit halber vereinigen wir an dieser Stelle die Mitteilung neuer Versuchsergebnisse mit einer Wiederholung unserer ersten Resultate. Wir zeigen ferner die Übereinstimmung der Messergebnisse mit einer Theorie, die E. WIGNER[1]) im Anschluss an die experimentellen Befunde angegeben hat.

Umwandlungsversuche unter Einwirkung von Gasen.

1. Versuchsanordnung.

Fig. 1 gibt ein Bild der verwendeten Apparatur. Die Umwandlung des pH_2 wurde meist in einem etwa 1 Liter fassenden Reaktionsgefäss untersucht, in dem pH_2 mit dem zu untersuchenden Gas (O_2,

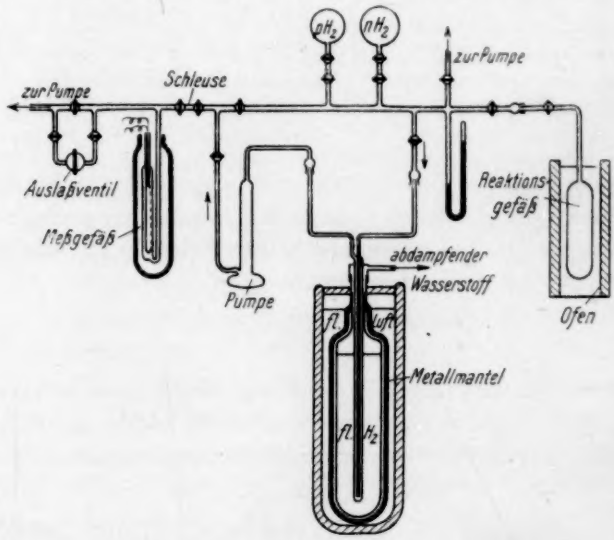


Fig. 1.

NO oder NO_2) gemischt wurde. Das Reaktionsgefäss befand sich, je nach der Temperatur, bei der die Umwandlung untersucht werden sollte, in einem DEWAR-Gefäss mit geeignetem Temperaturbad, oder in einem elektrisch heizbaren Ofen. Als pH_2 wurde gewöhnlich fast reiner Parawasserstoff verwendet, der bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes mit Aktivkohle hergestellt wurde[2]).

H. DIAMOND (J. Am. chem. Soc. **55**, 2614. 1933), in der über die heterogene paramagnetische Umwandlung auch an Oxyden der seltenen Erden berichtet wird.

[1]) E. WIGNER, Z. physikal. Ch. (B) **23**, 28. 1933. [2]) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113. 1929.

Die Umwandlung wurde durch Messung der pH_2-Konzentration mit der Wärmeleitfähigkeitsmethode verfolgt. Von Zeit zu Zeit entnahmen wir aus dem Reaktionsgefäss kleine Gasproben, befreiten den Wasserstoff durch Ausfrieren über flüssigen Wasserstoff vom Zusatzgas und schleusten eine kleine Menge des gereinigten, zu untersuchenden Wasserstoffes in das Wärmeleitfähigkeitsgefäss ein. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit fand bei einem Druck von ungefähr 0·05 mm statt, deren reproduzierbare und genaue Einstellung durch ein Auslassventil erreicht wurde. Diese von A. FARKAS[1]) ausgearbeitete Methode der pH_2-Bestimmung, auf deren genaue Darstellung hier verzichtet ist, kam uns sehr zustatten, da wir die zur Analyse erforderlichen geringen Gasmengen dem Reaktionskolben, dessen Druck in der Regel einige 100 mm betrug, praktisch beliebig oft abzapfen konnten, ohne den Druck wesentlich zu ändern. Zum Ausfrieren mit flüssigem H_2 benutzten wir die in Fig. 1 dargestellte Anordnung. Das den flüssigen H_2 enthaltende DEWAR-Gefäss wurde dabei von aussen mit flüssiger Luft gekühlt. In dieser Anordnung hielten sich 2 Liter flüssiger Wasserstoff über 8 Tage. Das Innere, den flüssigen Wasserstoff enthaltende DEWAR-Gefäss haben wir mit einem Metallmantel umkleidet. Auf diese Weise kann der flüssige Wasserstoff, falls das innere DEWAR-Gefäss springt, nicht mit der flüssigen Luft in Berührung kommen, so dass die Explosionsgefahr vermindert ist. Das Ausfriergefäss selbst war durch einen Schliff in einen Metallaufsatz luftdicht eingepasst, so dass aller verdampfende H_2 abgeleitet werden konnte und man mit den Gasflammen der Apparatur nicht behindert war.

Die Reinheit des zur Analyse gelangenden Wasserstoffes ist aus zwei Gründen wichtig. Den Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit grösserer Mengen an Fremdgasen kann man nämlich nicht ohne weiteres berücksichtigen, aber auch geringe Mengen an Fremdgasen verursachen am Messdraht starke Störungen, die die Messgenauigkeit sehr beeinträchtigen. Speziell Sauerstoff, auch in Spuren, verändert durch Oberflächenreaktion den Messdraht (aus Platin) derartig, dass Drähte, die häufig der Einwirkung von O_2-Spuren ausgesetzt sind, mit der Zeit völlig unbrauchbar werden. Es ist also sehr vorteilhaft, wenn absolut reiner Wasserstoff zur Messung gelangt, was bei uns eben durch Ausfrieren mit flüssigem Wasserstoff erreicht wurde.

[1]) A. FARKAS, Z. physikal. Ch. (B) erscheint demnächst.

Neuerdings haben wir sehr gute Erfahrungen mit einem mit Quarz überzogenen Platindraht[1]) gemacht; derselbe zeigte von vornherein konstante Werte und war auch gegen Störungen, wie zufälliges zu starkes Überhitzen oder Verunreinigungen ziemlich unempfindlich.

2. Experimentelle Resultate.

Wir geben nun die Übersicht über die experimentellen Befunde. In den Figuren und in den Tabellen ist die Konzentration an pH_2 in Form von $\frac{u_t}{u_0}$ angegeben, wobei die „Überschusskonzentrationen" u_t und u_0 (zur Zeit t und $t=0$) durch

$$u_t = p_t - p_\infty \quad \text{und} \quad u_0 = p_0 - p_\infty \tag{2}$$

definiert sind. p_i bedeutet den Bruchteil von pH_2 zur Zeit $t=0$, t und ∞.

Der homogene Charakter der Gasreaktion wurde durch Parallelversuche sicher gestellt. Diesbezügliche Versuche wurden im gleichen

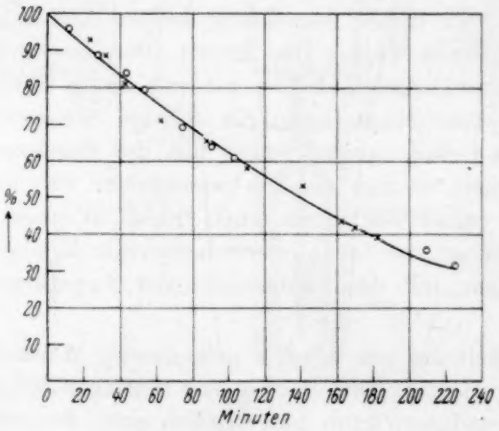


Fig. 2.

Reaktionskolben ausgeführt; nur war bei der einen Versuchsserie das Reaktionsgefäss mit Glasröhren gefüllt, so dass die zur Verfügung stehende Oberfläche im ganzen (von 600 cm²) auf das zwölffache vergrössert wurde. Wie Fig. 2 zeigt, bewirkt das keine Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Tabelle 1 zeigt eine Reihe von Versuchen, bei denen der pH_2-Druck und der Sauerstoffdruck variiert wurde. Sie lassen erkennen, dass

[1]) „Taylor process wire" der Baker & Co., Newark, N.J. U.S.A.

Tabelle 1. $T = 293°$ abs.

Wasserstoff-druck	Sauerstoff-druck	$t_{1/2}$ in Minuten	k in $\frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{Min}}$
150	172	8·3	9·20
10	120	12·0	9·14
480	31	46	9·22
50	10	143	9·20
300	1·1	1290	9·27
			9·16

die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Wasserstoffdruck und proportional dem Sauerstoffdruck ist. Aus diesen Resultaten folgt, dass die Reaktion bimolekular verläuft und erster Ordnung in bezug auf den Wasserstoff entsprechend dem Mechanismus

$$pH_2 + O_2 \rightleftarrows oH_2 + O_2 .$$

Bezeichnen wir die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $pH_2 \rightleftarrows oH_2$ mit k_1, die in der inversen Reaktion mit k_2 und p_t bzw. $o_t = 1 - p_t$ den Anteil von Para- bzw. Orthowasserstoff zur Zeit t, so gilt die Gleichung

$$\frac{dp[H_2]}{dt} = k_1 p[H_2][O_2] - k_2(1-p)[H_2][O_2] \tag{3}$$

$$= (k_1 + k_2)[H_2][O_2]\left(p - \frac{k_2}{k_1 + k_2}\right), \tag{3a}$$

wobei $\frac{k_2}{k_1 + k_2} = p_\infty$ offenbar den Anteil von Parawasserstoff im Gleichgewicht, also nach unendlich langer Zeit bedeutet. (Bei Zimmertemperatur ist $\frac{k_2}{k_1 + k_2} = \frac{1}{4} = 25\,\%$, da $\frac{k_1}{k_2} = 3$ ist.)

Integriert erhalten wir

$$(p_t - p_\infty) = (p_0 - p_\infty) e^{-(k_1 + k_2)[O_2]t}, \tag{4}$$

was umgeformt mit der Gleichung (2) und $k_1 + k_2 = k$ gesetzt

$$u_t = u_0 e^{-k[O_2]t} \tag{5}$$

ergibt. Als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante erhält man also die Summe der Konstanten der Hin- und Rückreaktion, die gemäss der Gleichung (5) für den Zeitverlauf der Umwandlung massgeblich sind. Unter Hinzunahme der Gleichgewichtskonstanten lässt sich diese Summe in die beiden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen $p \rightarrow o$ und $o \rightarrow p$ aufspalten, und zwar ist bei Zimmertemperatur der Anteil von $p \rightarrow o$ an der Summe $= 75\,\%$, der von $o \rightarrow p$ 25 %.

Tabelle 2.

T in Grad	k in $\frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{Min}}$	Stossausbeute		
		$Z_{k_1+k_2}$	$Z_{p\to o}$	$Z_{o\to p}$
77·3	2·81	$2{\cdot}38 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}19 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}19 \cdot 10^{-13}$
86	2·94	$2{\cdot}61 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}44 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-13}$
193	7·10	$5{\cdot}86 \cdot 10^{-13}$	$4{\cdot}35 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}53 \cdot 10^{-13}$
293	9·16	$6{\cdot}80 \cdot 10^{-13}$	$5{\cdot}10 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-13}$
373	10·00	$6{\cdot}85 \cdot 10^{-13}$	$5{\cdot}13 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}72 \cdot 10^{-13}$
493	11·10	$7{\cdot}13 \cdot 10^{-13}$	$5{\cdot}35 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}77 \cdot 10^{-13}$
623	12·75	$7{\cdot}61 \cdot 10^{-13}$	$5{\cdot}71 \cdot 10^{-13}$	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-13}$
773	23·90	$13{\cdot}40 \cdot 10^{-13}$	$10{\cdot}05 \cdot 10^{-13}$	$3{\cdot}35 \cdot 10^{-13}$

In der Tabelle 2 bringen wir eine Übersicht über die Mittelwerte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Temperaturen. Die Erfolgswahrscheinlichkeit der Stösse ergibt sich, indem

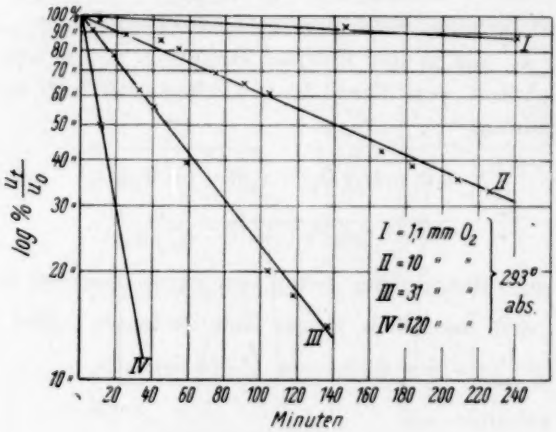


Fig. 3.

man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante durch die Zahl sämtlicher Stösse dividiert, die ein Wasserstoffmolekül in der Minute erlebt. Ihren numerischen Wert erhalten wir aus der Formel:

$$Z_{k_1+k_2} = \frac{k}{\text{Stosszahl}} = \frac{k}{t N 2 \left(\frac{d_1+d_2}{2}\right)^2 \sqrt{2\pi \frac{(M_1+M_2) R T}{M_1 M_2}}}, \qquad (6)$$

wobei die Temperaturabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte durch die SUTHERLANDsche Beziehung

$$d_{O_2} = 2{\cdot}4 \sqrt{1 + \frac{C_{O_2}}{T}} \text{ Å} \quad \text{und} \quad d_{H_2} = 2{\cdot}0 \sqrt{1 + \frac{C_{H_2}}{T}} \text{ Å}$$

berücksichtigt worden ist. ($C_{O_2} = 130$, $C_{H_2} = 80$)[1]). $Z_{k_1+k_2}$ ist die Summe der Stossausbeute der Hin- und Rückreaktion, in der 4. und 5. Spalte der Tabelle 2 ist diese Summe unter Benutzung der Gleichgewichtskonstanten in die beiden Stossausbeuten der Einzelreaktionen zerlegt[2]). Aus der Tabelle 2 ersieht man, dass die Reaktion im wesentlichen temperaturunabhängig verläuft; auf die genauere Diskussion des Temperaturverlaufes werden wir noch zurückkommen.

Die Umwandlung von $pH_2 \rightleftarrows oH_2$ durch NO zeigt im wesentlichen dasselbe Bild wie die durch Sauerstoff (siehe Fig. 4). Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zeigt die Tabelle 3. Bei der Berechnung von k ist zu beachten, dass der Grundzustand des NO ein Dublett ist $^2\Pi_{1/2}$, $^2\Pi_{3/2}$ von dem nur der obere Term $^2\Pi_{3/2}$ paramagnetisch ist. Die

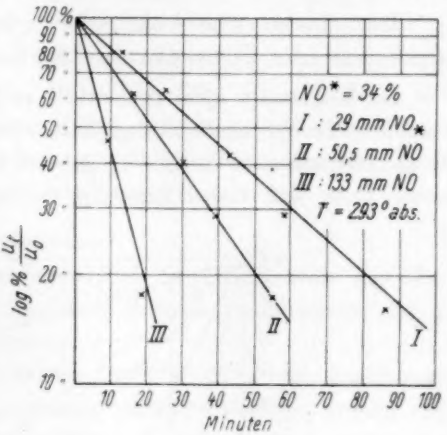


Fig. 4.

Tabelle 3.

T in Grad	% NO^*	k in $\frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{Min}}$	Stossausbeute		
			$Z_{k_1+k_2}$	$Z_{p \to o}$	$Z_{o \to p}$
143	20·8	40·6	$3{\cdot}40 \cdot 10^{-12}$	$2{\cdot}40 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-12}$
199	28·0	41·6	$3{\cdot}34 \cdot 10^{-12}$	$2{\cdot}46 \cdot 10^{-12}$	$0{\cdot}90 \cdot 10^{-12}$
293	34·0	34·9	$2{\cdot}59 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}94 \cdot 10^{-12}$	$0{\cdot}65 \cdot 10^{-12}$
373	37·4	40·0	$2{\cdot}76 \cdot 10^{-12}$	$2{\cdot}07 \cdot 10^{-12}$	$0{\cdot}69 \cdot 10^{-12}$
493	40·2	39·0	$2{\cdot}54 \cdot 10^{-12}$	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-12}$	$0{\cdot}64 \cdot 10^{-12}$
793	43·5	49·4	$2{\cdot}75 \cdot 10^{-12}$	$2{\cdot}06 \cdot 10^{-12}$	$0{\cdot}69 \cdot 10^{-12}$

[1]) Normalweise wird die Temperaturabhängigkeit der Stossquerschnitte bei Berechnung der Stossausbeuten unberücksichtigt gelassen, da der dadurch bedingte Effekt meist klein ist gegenüber der Temperaturabhängigkeit, die durch die Aktivierungswärme verursacht wird. [2]) Wir machen an dieser Stelle darauf aufmerksam, dass bei Berechnung der Stossausbeute in unserer ersten Arbeit ein kleiner Fehler unterlaufen ist. Da die dort angegebenen Versuche in dem hier aufgeführten Material enthalten sind, findet dieser Fehler durch die Angaben der Tabellen 2 und 3 seine Richtigstellung.

Energiedifferenz beider Terme beträgt $124\,\mathrm{cm}^{-1} = 353$ cal und der Prozentgehalt des paramagnetischen NO^* lässt sich nach der Formel berechnen[1])

$$\% NO^* = 100 \cdot \frac{e^{-\frac{353}{RT}}}{1 + e^{-\frac{353}{RT}}}. \qquad (7)$$

Die Temperaturabhängigkeit des NO-Wirkungsquerschnittes wurde mit der SUTHERLANDschen Konstante $C_{NO} = 130$ berechnet.

Im Gegensatz zum Sauerstoff zeigt die NO-Katalyse eine etwas stärkere Temperaturabhängigkeit und auch die Absolutwerte der Stossausbeute sind durchweg grösser als beim O_2. Wir werden weiter unten auch auf dieses Ergebnis zurückkommen.

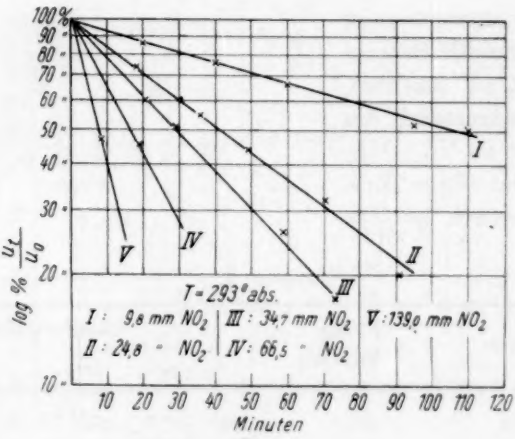


Fig. 5.

Tabelle 4.

T in Grad	Druck in mm H_2	Druck in mm $NO_2 + N_2O_4$	% NO_2	k in $\frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{Min}}$	
293	146	11·0	89·0	13·0	12·5
293	150	32·3	76·5	12·5	
293	150	50·0	69·5	12·4	
293	300	113·0	56·0	12·1	
293	200	345·0	40·2	12·5	
373	130	46·8	100	13·0	

[1]) Siehe z. B. H. L. JOHNSTON und A. T. CHAPMAN, J. Am. chem. Soc. **55**, 153. 1933.

Bei NO_2 haben wir uns auf Messungen bei Zimmertemperatur und bei 100° C beschränkt (Fig. 5, Tabelle 4). Die jeweils im Gleichgewicht vorhandene NO_2-Menge wurde nach der Formel berechnet[1]).

$$\log K_p = -\frac{2092}{T} + 1{\cdot}75 \log T + 4{\cdot}83 \cdot 10^{-3} T - 7{\cdot}144 \cdot 10^{-6} T^2 + 3{\cdot}062. \quad (8)$$

Unter Zugrundelegung dieses Anteiles erhält man die gleiche Druckabhängigkeit wie bei NO und Sauerstoff. Das diamagnetische N_2O_4 zeigt sich also entsprechend der Erwartung unwirksam. In diesem Zusammenhang sei es erwähnt, dass wir eine grosse Reihe von diamagnetischen Gasen (N_2, NH_3, CO, CO_2, SO_2, HJ, $Fe(CO)_5$) auf ihre Einwirkung untersucht haben, ohne dass innerhalb eines Tages bei einigen 100 mm Druck des diamagnetischen Gases eine merkliche Umwandlung des pH_2 beobachtet worden wäre.

Diskussion.

Wir wollen jetzt die experimentellen Stossausbeuten der Tabellen 13 und 23 mit den WIGNERschen[2]) Formeln vergleichen, die in der zitierten Arbeit entwickelt sind.

Für die Übergänge $p \to o$ lauten nach WIGNER die Ausdrücke für die Stossausbeuten (Übergangswahrscheinlichkeiten), sofern die Moleküle beim Stoss die zur Umwandlung erforderliche Energie haben:

$$W_{j,\,j+1} = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-17} \frac{\mu_A^2}{a_s^6 T} \cdot \frac{j+1}{2j+1} = W_{01} \frac{j+1}{2j+1}, \quad (9)$$

$$W_{j,\,j-1} = 1{\cdot}1 \cdot 10^{-17} \frac{\mu^2}{a_s^6 T} \cdot \frac{j}{2j+1} = W_{01} \frac{j}{2j+1}, \quad (9\,a)$$

wobei μ_A das magnetische Moment des paramagnetischen Moleküls und a_s den Minimalabstand beim Stoss bedeutet. Bei der Berechnung der Ausdrücke (9) und (9a) wurde angenommen, dass die stossenden Moleküle sich unendlich schnell bis zum Stossabstand a_s sich nähern, dort während der Stosszeit $\frac{a_s}{3v}$ verharren und sich dann wieder unendlich schnell trennen. In diesem Stossabstand kann die Einwirkung des paramagnetischen Moleküls durch ein Dipolfeld $\frac{\mu_A}{r^3}$ beschrieben werden. Der Faktor $1{\cdot}1 \cdot 10^{-17}$ enthält universelle Konstanten und das Quadrat des Protonenmomentes, für den der neue ESTERMANN-FRISCH-STERNsche[3]) Wert von 2·5 Kernmagnetonen $= 2{\cdot}5 \frac{eh}{4\pi Mc}$ $= 1{\cdot}27 \cdot 10^{-22}$ CGS-Einheiten eingesetzt wurde.

[1]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen **5**, II, 1418. [2]) WIGNER, loc. cit. [3]) ESTERMANN, FRISCH und STERN, Nature **132**, 169. 1933.

Die entsprechenden Ausdrücke für die $o \rightarrow p$ Übergänge unterscheiden sich von (9) und (9a) durch einen Faktor $\frac{1}{3}$.

Die gemessene Stossausbeute $Z_{k_1+k_2}$ setzt sich im wesentlichen aus den Ausbeuten der Übergänge zusammen, die zwischen den drei ersten Rotationszuständen stattfinden, denn die Beiträge der höheren Übergänge können bei den gemessenen Temperaturen wegen den geringen Besetzungszahlen der entsprechenden Niveaus vernachlässigt werden. Berücksichtigt man, dass der Übergang $0 \rightarrow 1$ um 337·2 cal, der Übergang $1 \rightarrow 2$ um 674·4 cal endotherm ist, so erhält man als theoretische Summe[1])

$$\underset{p \rightarrow o}{\frac{\overset{0 \rightarrow 1}{\epsilon^{-\frac{337{\cdot}2}{RT}} W_{01}} + \frac{2}{5} \overset{2 \rightarrow 1}{W_{01} 5\epsilon^{-\frac{1011{\cdot}6}{RT}}}}{1 + 5\epsilon^{-\frac{1011{\cdot}6}{RT}}}} + \underset{o \rightarrow p}{\frac{\frac{1}{9} \overset{1 \rightarrow 0}{W_{01} 9\epsilon^{-\frac{337{\cdot}2}{RT}}} + \epsilon^{-\frac{673{\cdot}4}{RT}} \frac{2}{9} \overset{1 \rightarrow 2}{W_{01} 9\epsilon^{-\frac{337{\cdot}2}{RT}}}}{9\epsilon^{-\frac{337{\cdot}2}{RT}}}} \quad (10)$$

[1]) Zum obigen Ausdruck für die Summe der Stossausbeuten kommt man durch Integration der detaillierten Reaktionsgleichung

$$-\frac{dp}{dt} = [k_{01} a_0 + (k_{21} + k_{23}) a_2 + (k_{43} + k_{45}) a_4 + \cdots - (k_{10} + k_{12}) a_1 - (k_{32} + k_{34}) a_3 - \cdots][X],$$

wobei

$$a_j = \frac{(2j+1)\epsilon^{-\frac{E_j}{RT}}}{1 + 9\epsilon^{-\frac{E_1}{RT}} + 5\epsilon^{-\frac{E_2}{RT}} + \cdots} \cdot \frac{p}{p_\infty}, \quad a_{j'} = \frac{3(2j'+1)\epsilon^{-\frac{E_{j'}}{RT}}}{1 + 9\epsilon^{-\frac{E_1}{RT}} + 5\epsilon^{-\frac{E_2}{RT}} + \cdots} \cdot \frac{o}{o_\infty}$$

(j gerade, j' ungerade) die Konzentration der Rotationszustände und k_{lm} die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten bedeuten. Unter Berücksichtigung von

$$p_\infty = \frac{1 + 5\epsilon^{-\frac{E_2}{RT}} + \cdots}{1 + 9\epsilon^{-\frac{E_1}{RT}} + 5\epsilon^{-\frac{E_2}{RT}} + \cdots} \quad \text{und} \quad o_\infty = \frac{9\epsilon^{-\frac{E_1}{RT}} + 21\epsilon^{-\frac{E_3}{RT}} + \cdots}{1 + 9\epsilon^{-\frac{E_1}{RT}} + 5\epsilon^{-\frac{E_2}{RT}} + \cdots}$$

lässt sich die Gleichung umformen in

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{k_{01} + (k_{21} + k_{23}) 5\epsilon^{-\frac{E_2}{RT}} + (k_{43} + k_{45}) 9\epsilon^{-\frac{E_4}{RT}} + \cdots}{1 + 5\epsilon^{-\frac{E_2}{RT}} + 9\epsilon^{-\frac{E_4}{RT}} + \cdots} p[X]$$

$$- \frac{(k_{10} + k_{12}) 9\epsilon^{-\frac{E_1}{RT}} + \cdots}{9\epsilon^{-\frac{E_1}{RT}} + 21\epsilon^{-\frac{E_3}{RT}} + \cdots} (1-p)[X];$$

integriert ergibt diese Gleichung im Anschluss an die Gleichung 2, 3, 3a und 4:

$$u_t = u_0 e^{-(k_1 + k_2)[X]t},$$

In vier Punkten ist ein Vergleich mit der Erfahrung möglich: in bezug auf den Absolutwert der Reaktionsgeschwindigkeit, auf die Temperaturabhängigkeit, auf die Abhängigkeit vom magnetischen Moment des Reaktionspartners und in bezug auf die Abhängigkeit vom Stossabstand.

Die untersuchten Gase liefern nur zu den beiden ersten Punkten diskutierbares Material, da der Stossabstand und das magnetische Moment ($\mu_{O_2} = 2$ BOHRschen Magnetonen $= 2 \cdot 0{\cdot}92 \cdot 10^{-20}$ CGS-Einheiten, $\mu_{NO}{}^{*} = 2$ BOHRsche Magnetonen, $\mu_{NO_2} = 1$ BOHRsches Magneton beträgt) sich nicht wesentlich unterscheiden und durch andere Effekte überdeckt werden. Für den Absolutwert der Stossausbeute fanden wir bei Sauerstoff bei $T = 293°$: $6{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$. Die Rechnung ergibt mit obigem Wert für μ_{O_2}, wenn man für $a_s = 1{\cdot}0$ bis $3 \cdot 10^{-8}$ cm einsetzt, $8{\cdot}8 \cdot 10^{-12}$ bis $1{\cdot}6 \cdot 10^{-14}$. Dieser Spielraum im Stossabstand ist durchaus zulässig, da der „magnetische Wirkungsquerschnitt" nicht notwendig mit dem gaskinetischen $\left(\frac{d_{O_2} + d_{H_2}}{2}\right.$ der S. 6$\left.\right)$ zusammenfallen muss.

Bei *NO* ist die experimentell gefundene Stossausbeute drei- bis zwölfmal grösser als beim Sauerstoff. Diese grössere Stossausbeute möchten wir weniger auf eine Verschiedenheit der Wirkungsquerschnitte (a_s) zurückzuführen, als aller Wahrscheinlichkeit nach auf den Umstand, dass das paramagnetische *NO** beim Zusammenstoss vorzugsweise aus ${}^2\Pi_{3/2}$-Zustand unter Abgabe seiner Energie (353 cal) in den diamagnetischen Grundzustand ${}^2\Pi_{1/2}$ übergehen kann, was durch eine Art Resonanz die Verbesserung der Stossausbeute verursacht.

Die theoretische Temperaturabhängigkeit der Stossausbeute $Z_{k_1 + k_2}$ ist durch den Ausdruck gegeben:

wobei man also für

$$k_1 = \frac{k_{01} + (k_{21} + k_{23})\, 5\, e^{-\frac{E_2}{RT}} + \cdots}{1 + 5 e^{-\frac{E_2}{RT}} + 9 e^{-\frac{E_4}{RT}} + \cdots}$$

und für

$$k_2 = \frac{(k_{10} + k_{12})\, 9\, e^{-\frac{E_1}{RT}} + (k_{32} + k_{34})\, 21\, e^{-\frac{E_3}{RT}} + \cdots}{9 e^{-\frac{E_1}{RT}} + 21 e^{-\frac{E_5}{RT}} + \cdots}$$

erhält. Führt man an Stelle der Reaktionsgeschwindigkeiten k_{lm} die theoretischen Stossausbeuten ein und beschränkt sich auf die ersten drei Zustände, so erhält man für $Z_{k_1 + k_2}$ den Ausdruck (10).

$$\frac{1}{T a_s^6} \cdot \left[\frac{e^{-\frac{337{\cdot}2}{RT}} + 2e^{-\frac{1011{\cdot}6}{RT}}}{1 + 5e^{-\frac{1011{\cdot}6}{RT}}} + \frac{1}{9} + 2e^{-\frac{673{\cdot}4}{RT}} \right], \tag{11}$$

wobei der Temperaturabhängigkeit von a_s durch den Faktor $\sqrt{1 + \frac{C_{O_2}}{T}} + \sqrt{1 + \frac{C_{H_2}}{T}}$, der sich durch sinngemässe Anwendung der SUTHERLANDschen Konstanten ergibt, Rechnung tragen muss. Tabelle 5, Spalte 2 enthält unter dieser Annahme berechnete Werte für die theoretische Stossausbeute bei der O_2-Katalyse, indem bei 293° die theoretische Stossausbeute mit der experimentell bestimmten in Übereinstimmung gebracht worden ist.

Tabelle 5. Theoretische Temperaturabhängigkeit der Stossausbeute.

T	O_2	NO^*
77·3	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-13}$	—
143	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-13}$	$3{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$
193	$6{\cdot}1 \cdot 10^{-13}$	$3{\cdot}3 \cdot 10^{-12}$
293	$\mathbf{6{\cdot}8 \cdot 10^{-13}}$	$\mathbf{2{\cdot}6 \cdot 10^{-12}}$
373	$7{\cdot}4 \cdot 10^{-13}$	$2{\cdot}5 \cdot 10^{-12}$
493	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-13}$	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-12}$

Man sieht, dass die Theorie bei tiefer Temperatur gut mit der Erfahrung übereinstimmt.

Der etwas andere Temperaturverlauf der beobachteten Stossausbeuten bei der NO^*-Katalyse lässt sich zwanglos auf folgende Weise erklären. Dadurch, dass die NO-Moleküle bei Stoss mit H_2, wie erwähnt, vorzugsweise ihre Energie verlieren können, ist der Übergang $0 \rightarrow 1$ nicht mehr endotherm und der Temperaturverlauf (12) wird in erster Näherung etwa durch

$$\frac{1}{T a_s^6} \left(\frac{1 + 2e^{-\frac{1011{\cdot}6}{RT}}}{1 + 5e^{-\frac{1011{\cdot}6}{RT}}} + \frac{1}{9} + 2e^{-\frac{320{\cdot}4}{RT}} \right) \tag{12}$$

wiedergegeben[1]). In Tabelle 5, Spalte 3 ist mit dieser Formel die theoretische Stossausbeute in Analogie zum O_2 berechnet. Man

[1]) Dass hierbei der Beitrag der Anregungsenergie des NO^* zur Aktivierungswärme genau so behandelt wird wie der durch kinetische Energie gelieferte Beitrag, ist sicher nicht streng zulässig. Auch könnte der untere $^2\Pi_{1/2}$-Zustand eine gewisse Umwandlung bewirken, indem er bei dem Stoss mit pH_2 in den paramagnetischen $^2\Pi_{3/2}$-Zustand übergeht und so einen virtuellen Oszillator betätigt. Die Streuung unserer Messpunkte in Fig. 7 um die „glatte" Kurve beruht wahrscheinlich auf derartigen komplizierten Effekten.

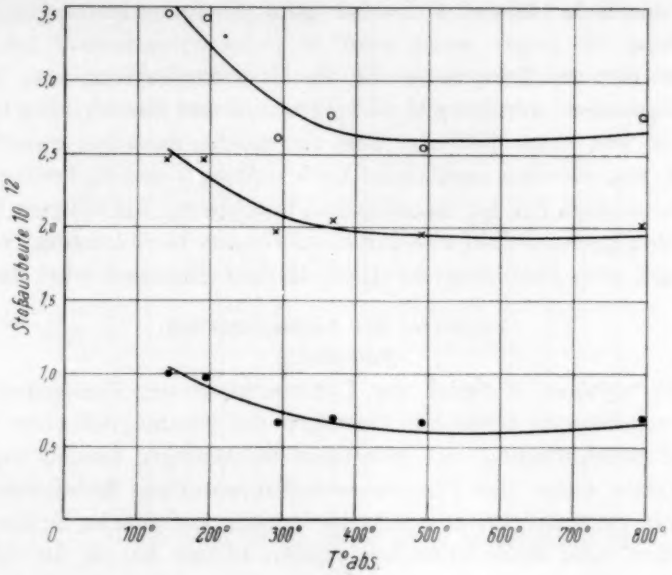

3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
Stoßausbeute 10^{12}
0
100°
200°
300°
400°
500°
600°
700°
800°
T°abs.

Fig. 6.

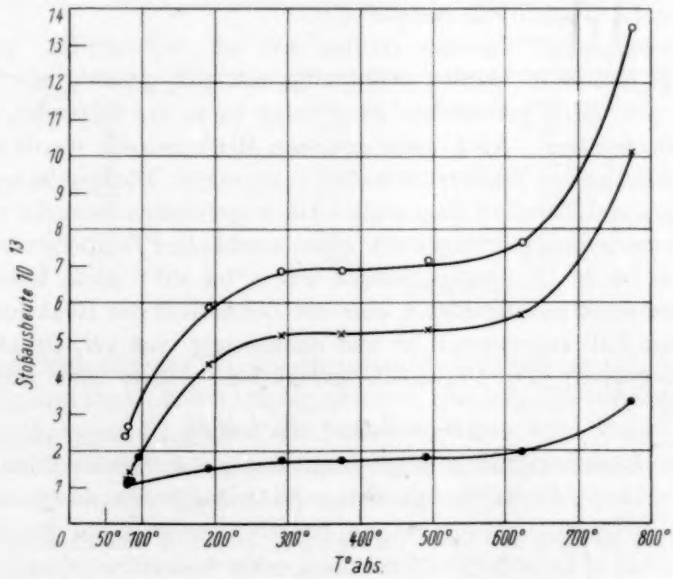

14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
Stoßausbeute 10^{13}
0
50°
100°
200°
300°
400°
500°
600°
700°
800°
T°abs.

Fig. 7.

erhält auch in diesem Fall eine gute Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Bei höherer Temperatur ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment weniger gut. Dies hat mehrere Gründe: Bei O_2 setzt oberhalb von etwa 600° abs. eine thermische Reaktion zwischen O_2 und H_2 ein, die eine zusätzliche Umwandlung von pH_2 bedingt. Vor allem aber muss bei der theoretischen Berechnung bei höherer Temperatur eine grössere Zahl von Rotationsniveaus berücksichtigt werden, was auch eine Erhöhung der theoretischen Stossausbeuten bewirkt.

Versuche mit Lösungsmitteln.

Anordnung.

Ein weiteres Material zur Untersuchung der homogenen Umwandlungskatalyse boten die Lösungen der paramagnetischen Ionen. Bei der Beschäftigung mit derartigen Salzlösungen fanden wir, dass das Wasser selbst die Parawasserstoffumwandlung katalysiert, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die bezogen auf gleiche molare Konzentration rund sechs Grössenordnungen kleiner ist als die der Gasreaktion. Wir schrieben diese Umwandlung der Einwirkung des Kernmomentes der H-Atome im Wasser zu und konnten diese Art der Umwandlung auch noch bei einigen anderen wasserstoffhaltigen Lösungsmitteln feststellen[1]).

Unsere ersten Versuche stellten wir mit Wasser an. 100 cm^3 fassende Kölbchen wurden vollständig mit pH_2 gesättigtem Wasser gefüllt (die dabei verwendete Anordnung ist in der folgenden Arbeit S. 24 beschrieben). Nach einer gewissen Reaktionszeit wurde zwecks Analyse der gelöste Wasserstoff wieder abgepumpt. Die Resultate sind in der Fig. 8 und Tabelle 6 dargestellt. Die angegebenen Versuche wurden bei Zimmertemperatur angestellt, einen merklichen Temperatureinfluss konnten wir im Temperaturbereich von 0° bis 40° C nicht feststellen.

Man sieht aus der Fig. 8, dass der Zeitverlauf der Reaktion auch in diesem Fall exponentiell ist und unabhängig vom pH_2-Druck (vom Sättigungsgrad). Die Umwandlungsreaktion verläuft somit nach dem Schema

$$pH_2 + H_2O \rightleftarrows oH_2 + H_2O. \qquad (13)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Tabelle 6 ist so berechnet, als ob die Kernmagnete der H-Atome in Wasser unabhängig

[1]) Ein weiterer Fall einer Umwandlung, die durch das Kernmoment des H-Atoms bedingt ist, stellt die von E. Cremer und M. Polanyi (Z. physikal. Ch. (B) **21**, 459. 1933) untersuchte Umwandlung des H_2 in flüssiger und fester Phase dar.

voneinander wirken würden. Das ist wahrscheinlich auch zutreffend, denn das Wasserstoffmolekül ist beim Stoss wegen der verhältnismässig grossen Entfernung der H-Atome voneinander entweder der Wirkungssphäre des einen oder des anderen H-Atoms ausgesetzt.

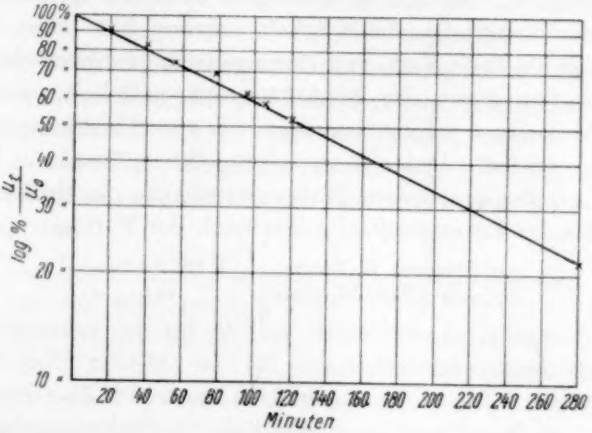


Fig. 8.

Tabelle 6. pH_2 gelöst in H_2O. $T = 293°$ abs.

Minuten	% $\frac{u_t}{u_0}$	k in $\frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{min}}$
20	91	$4{\cdot}25 \cdot 10^{-5}$
40	82·6	$4{\cdot}30 \cdot 10^{-5}$
55	73·0	$5{\cdot}10 \cdot 10^{-5}$
78	69·0	$4{\cdot}27 \cdot 10^{-5}$
95	61·0	$4{\cdot}65 \cdot 10^{-5}$
105	57	$4{\cdot}80 \cdot 10^{-5}$
120	52·5	$4{\cdot}82 \cdot 10^{-5}$
280	22·0	$4{\cdot}86 \cdot 10^{-5}$
		Mittelwert $4{\cdot}64 \cdot 10^{-5}$
		Halbwertszeit = 134 Minuten

Zur Messung der Umwandlungsgeschwindigkeit in den anderen Lösungsmittel (Anilin, Methylalkohol, Benzol, Cyclohexanol und Schwefelkohlenstoff) gingen wir folgendermassen vor. Rund 70 cm³ fassende Glaskölbchen wurden ungefähr zur Hälfte mit Lösungsmitteln gefüllt. Nach sorgfältigem Entgasen der Flüssigkeit wurde Parawasserstoff von Drucken zwischen 300 bis 600 mm zugegeben und die Zuleitung abgeschmolzen. Das Kölbchen wurde daraufhin rund 7 Tage geschüttelt und dann der Gasinhalt analysiert. Infolge der langen

Schüttelzeit ist die Streuung der Einzelversuche recht gross, da schon geringe Verunreinigungen erheblich stören können. Tabelle 7 gibt einen Überblick über unsere Ergebnisse. Die Daten stellen Mittelwerte von mehreren Versuchen dar, die Einzelmessungen schwankten dabei bis zu 30%. Da sich bei kräftigem Schütteln keine Abhängigkeit von der Schüttelgeschwindigkeit ergeben hat, kann man annehmen, dass die Diffusions- und Lösungsgeschwindigkeit des Wasserstoffes gross ist gegen die Reaktionsgeschwindigkeit. Das gleiche kann aus Versuchen gefolgert werden, die eine Unabhängigkeit vom Totaldruck ergaben. Unter Verwendung dieser Annahme berechnet sich dann aus der gemessenen Halbwertszeit (τ') die Halbwertszeit τ der Reaktion im Lösungsmittel selbst nach der Formel

$$\tau = \frac{\tau' \text{ Gesamte } H_2\text{-Menge}}{\text{stationär gelöste } H_2\text{-Menge}} = \frac{\tau' (v_{\text{Gas}} + v_{\text{Lösung}})\,\alpha}{v_{\text{Lösung}}\,\alpha}, \qquad (14)$$

wo α den Verteilungskoeffizienten von H_2 für das Lösungsmittel bei der Versuchstemperatur bedeutet.

In Tabelle 7 sind die derart berechneten Halbwertszeiten (τ) angegeben. Spalte 3 enthält schliesslich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, die auf gleiche molare Konzentration des im Lösungsmittel enthaltenen H-Atoms bezogen sind.

Tabelle 7.

Lösungsmittel	τ Halbwertszeit in Minuten	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k = \frac{0{\cdot}69}{\tau \cdot [H]}$ $\frac{\text{Liter}}{\text{Mol} \cdot \text{min}}$
Wasser (H_2O)	134	$4{\cdot}64 \cdot 10^{-5}$
Benzol (C_6H_6)	350	$2{\cdot}92 \cdot 10^{-5}$
Anilin ($C_6H_5NH_2$)	270	$3{\cdot}32 \cdot 10^{-5}$
Methylalkohol (CH_3O_4) .	230	$3{\cdot}04 \cdot 10^{-5}$
Cyclohexanol ($C_6H_{11}OH$)	450	$1{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$
Schwefelkohlenstoff (CS_2)	1000	—

Der Zeitverlauf der Reaktion ist in allen Lösungsmitteln exponentiell und das Reaktionsschema (13) gilt auch in diesen Fällen. Es ist so aufzufassen, dass das im wesentlichen ruhende Lösungsmittelmolekül von allen Seiten den Stössen des Wasserstoffmoleküls ausgesetzt und mit seinen einzelnen H-Atomen so umwandelnd wirkt, als ob diese frei und unabhängig voneinander in der Flüssigkeit vorhanden wären. Man sieht, dass unter dieser Annahme berechnete Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sehr nahe beieinander liegen. Die H-Kerne

des Wassers geben zur grössten Umwandlung Anlass, was darauf schliessen lässt, dass bei den Zusammenstössen von H_2O mit H_2 der minimale Stossabstand am kleinsten ist. Dies ist auch plausibel, denn bei den organischen Molekülen sind die H-Atome stärker gegen die Annäherung von H_2-Molekülen abgeschirmt als beim H_2O.

Eine Abschätzung der bei der Umwandlung massgeblichen Stossabstände liefert den Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit der theoretischen Formel: Aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $4{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ bei Wasser ergibt sich mit 1 Å minimaler Stossabstand eine Stossausbeute für die Gesamtreaktion ($p \rightarrow o + o \rightarrow p$ Übergänge) von

$$\frac{4{\cdot}64 \cdot 10^{-5}}{60 \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{20} \cdot \pi\,(10^{-8})^2 \sqrt{\frac{(2+18)\,8RT}{2 \cdot \pi \cdot 18}}} = 2{\cdot}2 \cdot 10^{-17}.$$

Andererseits erhalten wir für die theoretische Stossausbeute aus (9), (9a) und (11) mit $a_s = 1$ Å und $\mu_H = 1{\cdot}27 \cdot 10^{-23}$: $9 \cdot 10^{-18}$, was grössenordnungsmässig mit dem experimentellen Wert übereinstimmt[1]).

Durch passende Wahl eines geeigneten Stossabstandes[2]) könnte man vollständige Übereinstimmung zwischen Erfahrung und Theorie erzielen. Wir möchten auf den speziellen Wert des Stossabstandes jedoch keinen Wert legen, wesentlich scheint uns, dass, selbst wenn man die Unsicherheit berücksichtigt, die durch die Wahl des Stossabstandes gegeben ist, zu dem Resultat kommt, dass eine so starke Verschiedenheit der Reaktionsgeschwindigkeiten im Gas und in der Lösung nur mit einer quadratischen Abhängigkeit der Umwandlung vom wirkenden Moment erklären kann. Beim Schwefelkohlenstoff verläuft die Umwandlung fast eine Zehnerpotenz langsamer als bei H_2O; da in diesem Falle keine Kernmomente vorhanden sind, muss die Umwandlung Verunreinigungen (nicht wahrscheinlich) oder magnetischen Momenten zugeschrieben werden, die bei grosser Annäherung von H_2 und CS_2 durch Deformation der Elektronenhüllen entstehen, zugeschrieben werden.

---

[1]) Bei den organischen Molekülen sind die Stossabstände sehr ähnlich, aber etwas grösser. [2]) Die experimentelle Stossausbeute ist prop $\frac{1}{a^2}$, die theoretische Stossausbeute prop $\frac{1}{a^6}$. Bei Übereinstimmung der beiden muss ihr Verhältnis Eins sein und dies ist a^4 proportional.

Zusammenfassung.

Es wurde die homogene Katalyse der Para-Orthowasserstoffumwandlung unter Einwirkung paramagnetischer Gase und Lösungsmittel untersucht.

1. Die Reaktion verläuft bimolekular und erster Ordnung in bezug auf Wasserstoff und X entsprechend dem Schema

$$pH_2 + X \rightleftarrows oH_2 + X,$$

wo X ein paramagnetisches Molekül bedeutet.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind bei der Einwirkung von O_2, NO und NO_2 bei $T = 293°$ abs. 9·16, 34·9 und 12·5 Liter/Mol^{-1} · min^{-1}.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde bei den einzelnen Gasen in einem grossen Temperaturbereich untersucht (bei O_2 zwischen 77·3° bis 773°, bei NO von 143° bis 793° abs., bei NO_2 bei 293° und 373°). Die Stossausbeute der Umwandlung ändert sich nur sehr wenig mit der Temperatur. Der spezielle Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Stossausbeute, sowie die Absolutgeschwindigkeit der Reaktion, ergibt sich in Übereinstimmung mit einer von E. Wigner entwickelten Theorie.

4. In den Lösungsmitteln Wasser, Anilin, Benzol, Methylalkohol und Cyclohexanol findet ebenfalls eine Umwandlung des pH_2 in norm. H_2 statt, wobei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante rund $5 \cdot 10^{-6}$ kleiner ist als bei den Gasreaktionen. Die Umwandlung wird in diesen Fällen der Einwirkung der Kernmagnete der Wasserstoffatome in den betreffenden Lösungsmittelmolekülen zugeschrieben.

Herrn Geheimrat F. Haber möchten wir auch an dieser Stelle für sein grosses und förderndes Interesse an dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank ausdrücken.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung des bei diesen Arbeiten benötigten flüssigen Wasserstoffes (etwa 40 Liter) verpflichtet, die wir durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Oberregierungsrat Dr. Meissner mit Dank erhalten haben.

Über die homogene Katalyse der Para-Orthowasserstoffumwandlung unter Einwirkung paramagnetischer Ionen. II.

Von

L. Farkas und **H. Sachsse.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text).

(Eingegangen am 28. 6. 33.)

Paramagnetische Ionen katalysieren die Para-Orthowasserstoffumwandlung in der gleichen Weise, wie die in der vorigen Arbeit untersuchten Gase. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist quadratisch vom magnetischen Moment des Ions abhängig.

Wir haben in der voranstehenden Arbeit über die homogene Katalyse der Para-Orthowasserstoffumwandlung durch paramagnetische Stoffe berichtet, die sich durch die Gleichung darstellen lässt:

pH_2 + paramagnetisches Molekül $\rightleftarrows$ oH_2 + paramagnetisches Molekül.

Es war lohnend, die dabei gefundenen Gesetzmässigkeiten in Lösungen paramagnetischen Ionen zu bestätigen und weiter zu studieren, denn die Ionen bieten ein ungleich grösseres Material als die Gase, und es erscheint möglich, systematisch die Abhängigkeit der Para-Orthowasserstoffumwandlung vom magnetischen Moment und vom Wirkungsquerschnitt des Reaktionspartners zu untersuchen.

Darüber hinaus kann man aber, falls die Gesetzmässigkeiten der Umwandlung in den einfachen Fällen bekannt sind, zu komplizierteren vordringen, und es erscheint uns, dass durch vorliegende Methode ein neuer Zugang zu den Eigenschaften von paramagnetischen Lösungen gegeben ist. Insbesondere ist die Bearbeitung der Lösungen der Ionen der Eisengruppe von besonderem Interesse; denn man kann hierbei die gegenseitige Beeinflussung und Komplexbildung der Ionen studieren, deren Gesetzmässigkeiten nur sehr mangelhaft bekannt sind, und auf diese Weise die rein magnetischen Messungen durch eine unabhängige Methode ergänzen und zum Teil vielleicht auch erweitern.

Ein weiteres Anwendungsgebiet dieser Methode ist durch die Tatsache gegeben, dass sie es gestattet, die relativen Konzentrationen

von (z. B. organischen) Radikalen (die entsprechend ihres Radikalcharakters immer paramagnetisch sind) zu bestimmen, da wo andere Methoden versagen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns aber hauptsächlich auf die primären Fragen der Abhängigkeit vom Moment und vom Stossabstand beschränkt und nach einigen mehr qualitativen Vorversuchen mit den Ionen der Eisengruppe, die Hauptversuche an den Ionen der seltenen Erden angestellt, da diese letzteren ein geradezu ideales Material für eine derartige erste Untersuchung darstellen.

Hier liegen nämlich im Gegensatz zu den anderen paramagnetischen Gruppen des periodischen Systems die Verhältnisse sehr einfach. Die Beeinflussung der Ionen untereinander und die Komplexbildung mit den Lösungsmittelmolekülen ist unerheblich, ihre magnetischen Momente variieren in weitem Umfang, während die chemischen Eigenschaften dabei fast ganz die gleichen bleiben. Schliesslich ist die theoretische Berechnung ihrer magnetischen Momente einwandfrei durchgeführt[1]) und stimmt sehr gut mit den aus den Suszeptibilitätsmessungen erhaltenen Werten überein.

Vorversuche mit den zweiwertigen Sulfaten der Eisengruppe.

Die Versuche wurden in etwa 100 cm^3 fassenden Kölbchen in derselben Weise ausgeführt wie wir es in der voranstehenden Arbeit (S. 15) bei den Umwandlungsversuchen in den verschiedenen Lösungsmitteln beschrieben haben. Der Unterschied war lediglich der, dass die Schüttelzeiten bei den verwendeten Konzentrationen (etwa halbmolar) der paramagnetischen Ionen wesentlich kürzer waren (15 bis 100 Minuten), und dass der Kolben mit einem Hahn abgeschlossen wurde. Auch hier war die Umwandlung oberhalb einer gewissen Schüttelgeschwindigkeit von dieser unabhängig, ferner vom Partialdruck des pH_2, da für die Löslichkeit desselben das HENRYsche Gesetz gilt. Der Zeitverlauf der Reaktion folgt der exponentiellen Formel

$$u_t = u_0 e^{-k[X]t},$$

was besagt, dass die Reaktion erster Ordnung vom pH_2 abhängt. Die Tabelle 1 enthält die Relativwerte für die Umwandlungsgeschwindigkeiten, die bei halbmolaren Lösungen der Sulfate beobachtet worden sind.

Aus den Relativwerten lassen sich die Absolutwerte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nicht sehr genau berechnen, denn

[1]) Siehe z. B. VAN VLECK, Electric und magnetic susceptibilities. Oxford 1932.

Tabelle 1.

Ion	Relativwert für die RK-Geschwindigkeit	Momente		Absolute RK-Geschwindigkeitskonstante in $\frac{\text{Liter}}{\text{Mol min}}$
		nach VAN VLECK[1]	nach BOSE[1]	
$Zn^{\cdot\cdot}$	0	0	0	0
$Cu^{\cdot\cdot}$	18·7	3·53	1·73	1·0
$Ni^{\cdot\cdot}$	25·2	5·56	2·83	1·3
$Co^{\cdot\cdot}$	57·5	6·56	3·87	3·0
$Fe^{\cdot\cdot}$	63·2	6·54	4·90	3·3
$Mn^{\cdot\cdot}$	100·0	5·92	5·92	5·3

hierzu wäre eine genaue Kenntnis der Löslichkeit von H_2 in den benutzten Lösungen erforderlich. Der Verteilungskoeffizient für H_2 zwischen Gas und Lösung, der bei 20° C für reines H_2O 0·0196 beträgt, wird nämlich in Salzlösungen mit steigender Konzentration des Salzes erniedrigt. Nimmt man an, dass die Verteilungskoeffizienten in den Lösungen der paramagnetischen Ionen nicht erheblich voneinander verschieden sind und etwa den gleichen Absolutwert haben wie der Verteilungskoeffizient in halbmolarer $ZnSO_4$-Lösung ($\sim$ 0·015 bei 20° C), so erhält man durch Umrechnung mit diesem Verteilungskoeffizient aus den gemessenen Halbwertszeiten [vgl. (14) S. 16] die absoluten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Tabelle 1, Spalte 5. Diese dürften auf $\pm$ 25 % genau sein.

Man sieht, dass die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit steigendem magnetischem Moment des Ions ansteigt, von der quantitativen Diskussion der Verhältnisse müssen wir aber zur Zeit absehen, denn es ist nicht klar, ob man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zu den VAN VLECKschen oder zu den BOSEschen theoretischen Werten in Beziehung setzen soll. Die aus den Suszeptibilitätsmessungen ermittelten magnetischen Momente der Eisengruppe liegen bei hohen Konzentrationen der Lösungen den BOSEschen Werten näher, aber sie zeigen in gewissen Fällen eine Konzentrationsabhängigkeit in dem Sinne, dass sie mit wachsender Verdünnung die magnetischen Momente den VAN VLECKschen Werten zustreben. Es scheint, dass diese Konzentrationsabhängigkeit des magnetischen Momentes durch die Wechselwirkung der Ionen untereinander und mit den Wassermolekülen herrührt, indem bei hohen Konzentrationen die Beiträge der Bahnmomente der Elektronen zum

[1] VAN VLECK, loc. cit., S. 285.

magnetischen Moment durch elektrische Felder ausgelöscht werden, so dass nur das resultierende Moment der Elektronenmagnete (s) wirksam ist, und die Bahnmomente (L) nur bei hoher Verdünnung in Erscheinung treten. Demgemäss gilt bei hoher Konzentration des paramagnetischen Salzes die Bosesche Formel für das magnetische Moment

$$\mu = \sqrt{4s(s+1)},$$

während in verdünnten Lösungen die Momente durch die beiden Grenzformeln

$$\mu = \sqrt{J(J+1)}, \text{ Multiplettabstand} \gg kT$$

und $$\mu = \sqrt{4s(s+1) + L(L+1)}, \text{ Multiplettabstand} \ll kT$$

wiedergegeben werden, wobei in der Eisengruppe der Multiplettabstand zwischen diesen beiden Grenzfällen liegt.

Die Verfolgung der Änderung des magnetischen Momentes bis zu sehr grossen Verdünnungen ist deshalb von grossem Interesse, besonders da sie durch rein magnetische Messungen nicht genau durchführbar ist, infolge des Überwiegens des Diamagnetismus des Wassers bei kleinen Salzkonzentrationen. In kleinen Konzentrationsintervallen haben wir bereits eine derartige Konzentrationsabhängigkeit im Sinne steigender Reaktionsgeschwindigkeiten bei wachsender Verdünnung bestätigen können, jedoch bedürfen diese Versuche noch der ins Auge gefassten systematischen Durchführungen, einmal weil das Material für eine Diskussion noch nicht ausreichend ist, und zweitens weil wir bei der Auswertung dieser Ergebnisse nicht die Tatsache exakt berücksichtigt haben, dass mit wachsender Verdünnung die Löslichkeit des pH_2 in den Salzlösungen ansteigt.

Hauptversuche mit Ionen der seltenen Erden.

Versuchsanordnung.

Zur Untersuchung verwendeten wir Lösungen der Chloride der seltenen Erden. Die Präparate (Neodym, Praseodym, Gadolinium, Erbium und Ytterbium) wurden uns freundlicherweise von Herrn Geheimrat K. A. Hoffmann und Samarium von Herrn Prof. R. J. Meyer zur Verfügung gestellt. Aus diesen Präparaten stellten wir uns Titerlösungen her von einer Konzentration von einigen 100 Millimol bezogen auf das Metallion. Von diesen Lösungen pipettierten wir 1 bis 10 cm in dem 100 cm^3 fassenden Reaktionskolben, entgasten die Lösung und füllten dann den Kolben mit Parawasserstoff gesättigtem Wasser vollständig auf. Zum Füllen diente die in Fig. 1 dargestellte Anordnung. In dem 1 Liter fassenden Rundkolben wurde Leitfähigkeits-

wasser durch längeres Evakuieren sorgfältig entgast und dann mit Parawasserstoff gesättigt. Der die Salzlösung enthaltende Reaktionskolben wurde daraufhin am Schliff S an die Apparatur angesetzt und evakuiert. Durch Öffnen des Verbindungshahnes H wurde der Reaktionskolben vollständig mit parawasserstoffhaltigem Wasser gefüllt, ohne dass Gasblasen zurückblieben. Da das Wasser selbst den Parawasserstoff umwandelt, darf vom Sättigen des Wassers mit Parawasserstoff bis zum Abzapfen der Proben nicht zu viel Zeit verfliessen. In der Regel waren für diese Operationen ungefähr 10 Minuten erforderlich. Nach dem Abfüllen der Proben überzeugten wir uns immer durch eine Gasentnahme bei K, ob eine Parawasserstoffumwandlung

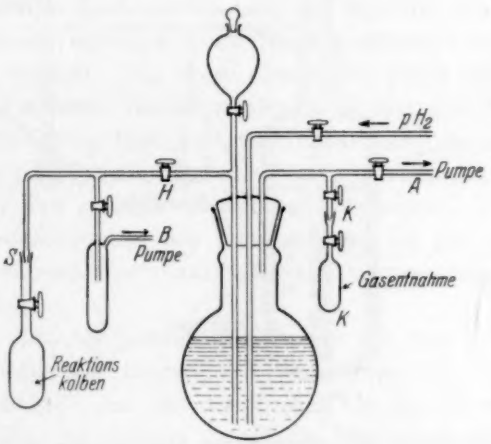


Fig. 1.

während dieser Prozedur stattgefunden hat. Der Umsatz war jedoch fast immer gleich Null. Bei Systemen nämlich, bei denen die umwandelnde Flüssigkeit mit einem parawasserstoffenthaltenden Gasraum in Verbindung steht, und bei denen durch Bewegung der Flüssigkeit stets für einen Diffusionsaustausch von gelöstem und ungelöstem Parawasserstoff gesorgt ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis von gelöstem Anteil zur Gesamtmenge verlangsamt, das ist bei gleichem Volumenverhältnis entsprechend der Löslichkeit des Wasserstoffes bei Zimmertemperatur ungefähr 1 : 50. Im Gegensatz dazu muss man in reiner Flüssigkeitsphase, in dem Reaktionskölbchen, die durch das Wasser verursachte Umwandlung berücksichtigen. Aus der gemessenen Halbwertszeit τ' und der Halbwerts-

zeit des Wassers τ_{H_2O} erhält man die gesuchte, für das betreffende Salz charakteristische Halbwertszeit τ_{Salz} nach der Formel:

$$\tau_{Salz} = \frac{\tau_{H_2O} t'}{\tau_{H_2O} - t'}.$$

Für unsere Versuche war es wichtig, eine Apparatur zu besitzen, der wir stets 99 % igen Parawasserstoff bei Atmosphärendruck entnehmen konnten. Fig. 2 zeigt die verwendete Anordnung. Eine DEWAR-

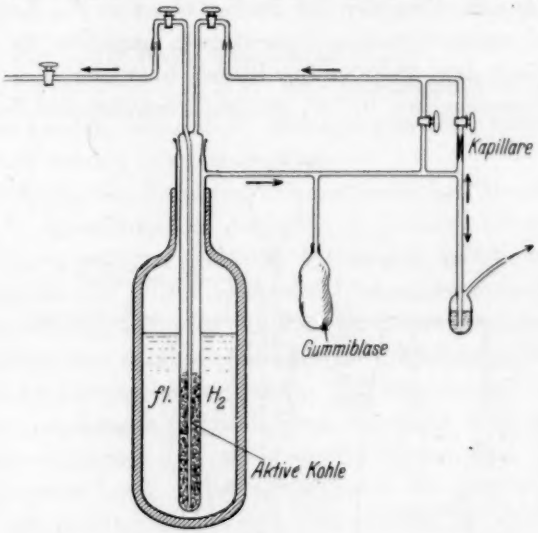


Fig. 2.

Flasche mit flüssigem Wasserstoff ist von aussen mit flüssiger Luft gekühlt in der gleichen Weise, wie wir es auf S. 3 dieser Zeitschrift beschrieben haben. Der verdampfende Wasserstoff entweicht zum Teil durch ein Überfallventil, ein Teil wird in einem durch eine Kapillare regulierten Strom durch das Aktivkohle enthaltende Ausfriergefäss zurückgeleitet und in Parawasserstoff umgewandelt.

Versuchsergebnisse.

Als erste Aufgabe galt es zu klären, ob die Reaktionsgeschwindigkeit wie bei den Gasversuchen der Konzentration des paramagnetischen Partners proportional ist, oder ob, wie in der Eisengruppe, ein Verdünnungseffekt existiert, hervorgerufen durch eine Beeinflussung der Ionen untereinander.

Wir führten derartige Versuche mit Neodymchloridlösungen durch (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Versuche mit Neodymchlorid · $T = 293°$.

Konzentration in Millimol/Liter	21·4	21·2	21·0	15·4	4·34	5·24	2·62	2·53
Minuten	11·5	30	42	14·5	105	70	87	54
Umsatz % $\frac{u_l}{v_0}$	51	19	53	53	16·5	29	34	53·5
Halbwertszeit in min bei 10^{-3} Mol/Liter	280	300	306	278	515	297	267	280
k in Liter Mol^{-1} min^{-1}	2·46	2·30	2·25	2·48	2·19	2·30	2·59	2·46

Mittelwert 2·37 Liter Mol^{-1} min^{-1}

Bei den angegebenen Halbwertszeiten ist die durch das Wasser verursachte Umsetzung schon berücksichtigt. Die Halbwertszeiten sind auf die gleiche Salzkonzentration von 10^{-3} Mol pro Liter bezogen. Bei den einzelnen Versuchen ist die Salzkonzentration um eine knappe Zehnerpotenz variiert. Die obere Grenze ist durch die Tatsache gegeben, dass bei höheren Konzentrationen die Zeit zum Messen zu kurz wird, die untere Grenze bestimmt die Umwandlung des reinen Wassers. Man sieht aus der Tabelle, dass die Werte unabhängig von der Konzentration um den gleichen Mittelwert schwanken. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Umwandlung ist also genau wie im Falle der Gasversuche proportional der Salzkonzentration (kein Verdünnungseffekt).

Nachdem dies festgestellt war, haben wir uns bei den weiteren Messungen jeweils auf diejenige Konzentration der einzelnen Salzlösungen beschränkt, bei der der Umsatz in den Bereich bequemer Messbarkeit fällt. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse über die Mittelwerte der gemessenen Halbwertszeiten von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zusammengestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK) variieren zwischen weiten Grenzen (1 : 60), was auch der Erwartung entspricht, da bei den einzelnen Ionen die magnetischen Momente sehr verschieden sind.

Nach der theoretischen Formel von E. Wigner[1]) sollte der Quotient $\frac{k}{\mu^2}$ konstant sein, falls der Stossabstand a_s („magnetische Wirkungsquerschnitte") bei den Ionen gleich ist. Spalte 5 enthält diesen Bruch, und man sieht, dass dieser zwar nicht konstant ist, aber $\frac{k}{\mu^2}$ steigt in der Reihe der seltenen Erden nur mässig an. Das Bemerkenswerte ist dabei der Umstand, dass $\frac{k}{\mu^2}$ einen in einer Richtung ver-

[1]) E. Wigner, loc. cit.

Tabelle 3.

Ion	Halbwertszeit bei 10^{-3} Mol/Liter in Minuten	k in $\frac{\text{Liter}}{\text{Mol min}}$	μ in Einheiten von Bohrschen Magnetonen $9{\cdot}17 \cdot 10^{-21}$ CGS	$\frac{k}{\mu^2}$
$Pr^{\cdots}$	304	2·26	3·62	0·181
$Nd^{\cdots}$	290	2·37	3·68	0·168
$Sm^{\cdots}$	1080	0·64	~ 1·60	0·250
$Gd^{\cdots}$	39·4	17·50	7·94	0·276
$Er^{\cdots}$	18	38·20	9·70	0·416
$Yb^{\cdots}$	67·5	10·20	4·50	0·502

laufenden Gang besitzt, was, da die magnetischen Momente der Ionen sich dabei nicht in einem Sinne ändern, nur durch einen entsprechenden monoton verlaufenden Gang, der noch in die RGK eingehenden Grösse a_s erklärt werden kann. — Wir möchten also vor allem daraus schliessen, dass die quadratische Abhängigkeit der RGK vom magnetischen Moment zu Recht besteht. a_s geht in die RGK mit der vierten negativen Potenz ein[1]), und der Gang von $\frac{k}{\mu^2}$ mit der Ordnungszahl ergibt etwa eine 30%ige Abnahme in a_s von $Pr^{\cdots}$ zu $Yb^{\cdots}$.

Auch die auf andere Weise gewonnenen Radien der seltenen Erden weisen den gleich gerichteten Gang mit der Ordnungszahl auf. Aber die Gesamtänderung beträgt beispielsweise bei den von Hevesy[2]) und Goldschmidt[3]) berechneten Radien nur 15%. Man kommt also zu dem Resultat, dass der hier massgebliche „magnetische Wirkungsquerschnitt" in stärkerem Masse mit steigender Ordnungszahl abnimmt.

Was die Absolutwerte der Stossabstände anbelangt, so ergeben sich diese der Grössenordnung nach zu 2 Å. Man erhält sie, indem man die aus der theoretischen Formel sich ergebende Stossausbeute mit dem experimentellen Wert in Übereinstimmung bringt. Es hiesse jedoch die Leistungsfähigkeit der theoretischen Berechnungen überspannen, wenn man dem Absolutwert des Stossabstandes eine allzu grosse Bedeutung beilegen wollte. Interessant ist jedenfalls, dass sich für die vorliegenden Reaktionen unter Berücksichtigung des Momentes und des Stossquerschnittes ganz die gleichen Stosszahlen ergeben wie für die in der vorangehenden Arbeit untersuchten Gasreaktionen.

[1]) Siehe S. 17 der voranstehenden Mitteilung. [2]) Hevesy, Seltene Erden vom Standpunkte des Atombaues, S. 107. [3]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze 7, 31. 1926.

Die auf $\mu = 2$ bezogene Stossausbeute (zum Vergleich mit O_2) ergibt sich mit einem mittleren Stossradius von etwa 2·0 Å zu $2 \cdot 10^{-13}$, was in sehr naher Übereinstimmung mit dem beim O_2 gefundenen Wert von $6 \cdot 8 \cdot 10^{-13}$ ist.

Durch die Anwesenheit des Wassers wird also die Stosszahl bzw. Stossausbeute offenbar nicht beträchtlich beeinflusst.

Dies für die Frage der „Stosszahlen in Lösung" interessante Ergebnis zeigt noch unmittelbarer der folgende Versuch: Wir mischten in gleichen Teilen Sauerstoff und Parawasserstoff gesättigtes Wasser und bestimmten die Halbwertzeit der Umwandlung. Unter Berücksichtigung der vom reinen Wasser verursachten Umwandlung und unter Berechnung der Sauerstoffkonzentration aus der Löslichkeit des Sauerstoffes bei Zimmertemperatur erhält man für die RGK der durch den Sauerstoff verursachten Umwandlung den Wert 10·5, der mit dem für die Gasreaktion gefundenen Wert von 9·16 nahezu gleich ist.

Zusammenfassung.

Die homogene Para-Orthowasserstoffumwandlung wird unter der Einwirkung der Ionen der Eisengruppe ($Zn^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$) und der seltenen Erden ($Pr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Nd^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sm^{\cdot\cdot\cdot}$, $Gd^{\cdot\cdot\cdot}$, $Er^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Yb^{\cdot\cdot\cdot}$) untersucht. Die Umwandlung verlangt nach dem Schema $pH_2 + X \rightleftarrows oH_2 + X$, wo X das paramagnetische Ion bedeutet.

1. In der Eisengruppe nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Moment und der Verdünnung des Ions zu.

2. Bei der Gruppe der seltenen Erden ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Verdünnung.

3. Für die verschiedenen Ionen ist die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional dem Quadrat ihres magnetischen Momentes, ferner zeigt sich, dass die für Reaktionsgeschwindigkeit massgeblichen Stossabstände in der Reihe der seltenen Erden mit der Ordnungszahl abnehmen.

4. Bei Sauerstoff in Lösung ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 20° C zu 10·5 Mol^{-1} Liter · min^{-1}, in sehr guter Übereinstimmung mit dem in der Gasphase gültigen Wert von 9·16 Mol^{-1} Liter · min^{-1}.

Herrn Geheimrat Haber möchten wir auch an dieser Stelle für seine Anregungen und stetes Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

Über die paramagnetische Umwandlung von Para-Orthowasserstoff. III.

Von

E. Wigner.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 28. 6. 33.)

Es wird die Umwandlung von $p\,H_2$ in $o\,H_2$ (und umgekehrt) beim Stoss mit einem paramagnetischen Molekül berechnet. Die Stossausbeute der Umwandlung (sofern die Energie beim Zusammenstoss ausreicht) ist umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur und quadratisch abhängig vom wirkenden Moment. Der Minimalabstand beim Zusammenstoss geht mit der -6. Potenz in die Stossausbeute ein.

Im Anschluss an die vorangehenden Untersuchungen der Herren L. Farkas und H. Sachsse soll im folgenden die Geschwindigkeit der durch paramagnetische Gase bedingten Umwandlung von Parawasserstoff in Orthowasserstoff (und umgekehrt) abgeschätzt werden.

Die besondere Stabilität des Parawasserstoffes beruht auf einer Symmetrieeigenschaft des quantenmechanischen Energieoperators für das Wasserstoffmolekül: Er bleibt nicht nur dann ungeändert, wenn man sämtliche Koordinaten der beiden Protonen vertauscht, sondern näherungsweise auch schon dann, wenn man ihre Cartesischen Koordinaten allein vertauscht, während die Spinkoordinaten ungeändert bleiben können. Diese näherungsweise Symmetrie[1]) muss daher vom umwandelnden Faktor beeinträchtigt werden (bei den vorangehenden Versuchen vom inhomogenen magnetischen Feld der stossenden paramagnetischen Moleküle) und derjenige Teil des durch das Feld bedingten Zusatzoperators wird für die Umwandlung massgebend sein, der diese Symmetrieeigenschaft stört. Er entstammt offenbar aus der Wechselwirkung der Kernspin mit dem magnetischen Feld und lautet

$$\mu_P \sum_{x=xyz} (s_{1x}\mathfrak{h}_x(x_1 y_1 z_1) + s_{2x}\mathfrak{h}_x(x_2 y_2 z_2)). \qquad (1)$$

[1]) Für das unangeregte H_2-Molekül besteht diese Symmetrie viel genauer, als die übliche grobe Überschlagsrechnung zeigt, die nur einen Faktor α^2 im Koeffizienten (α ist die Feinstrukturkonstante), also α^4 in der Wahrscheinlichkeit des antisymmetrischen Anteils im Parawasserstoff ergibt. Dies rührt daher, dass jene Matrixelemente der Wechselwirkung von Kernspin und Elektronenbewegung, die zwei Rotationsniveaus des unangeregten Moleküls verbinden, verschwinden. Vgl. auch K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 113, 127. 1929.

Hierbei ist μ_P das magnetische Moment des Protons, $\mathfrak{h}(x_1 y_1 z_1)$ bedeutet das magnetische Feld an der Stelle x_1, y_1, z_1 des ersten Protons, die $s_{1\varkappa}$ sind die PAULIschen Spinmatrizen desselben. Die Grössen mit dem Index 2 beziehen sich entsprechenderweise auf das zweite Proton. Hierbei wird das paramagnetische Gas als ein rasch veränderliches inhomogenes Magnetfeld beschrieben. Das ist eigentlich im Sinne der Quantenmechanik nicht berechtigt, weil es sich hierbei keineswegs um ein äusseres Feld handelt und insbesondere die Rückwirkung des H_2-Moleküls auf das paramagnetische Gas und ein eventuell vorhandenes virtuelles Moment unberücksichtigt bleibt. Besonders im Falle, dass das paramagnetische Gas selber Orthowasserstoff ist, wäre aus diesem Grunde eine eingehendere Behandlung notwendig. Im allgemeinen wird aber das Verwenden des Feldbegriffes keine allzu grossen Fehler mit sich bringen.

Wenn das Magnetfeld homogen wäre, so hätte (1) noch immer die Eigenschaft, dass es ungeändert bliebe, wenn man x_1, y_1, z_1 mit x_2, y_2, z_2 vertauscht, ein homogenes Feld hat keine umwandelnde Wirkung. Deshalb liegt es nahe, für (1)

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{2}\mu_P \sum_{\varkappa=x,y,z}&(s_{1\varkappa}+s_{2\varkappa})(\mathfrak{h}_\varkappa(x_1 y_1 z_1)+\mathfrak{h}_\varkappa(x_2 y_2 z_2))\\ &+(s_{1\varkappa}-s_{2\varkappa})(\mathfrak{h}_\varkappa(x_1 y_1 z_1)-\mathfrak{h}_\varkappa(x_2 y_2 z_2))\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

zu schreiben. Der umwandelnde Teil von (1) ist dann allein das zweite Glied in (2), das wir durch

$$Q=\frac{1}{2}\mu_P \sum_{\varkappa,\lambda}(s_{1\varkappa}-s_{2\varkappa})(x_{1\lambda}-x_{2\lambda})\frac{\partial \mathfrak{h}_\varkappa}{\partial x_\lambda} \tag{3}$$

ersetzen wollen. Um die Matrixelemente von Q zu berechnen, können wir annehmen, dass das Magnetfeld in Entfernungen, in die die Protonen kommen können, durch das Feld eines Dipols ersetzt werden kann, das sich im Molekülschwerpunkt befindet. Dann kann man bei entsprechender Wahl des Koordinatensystems näherungsweise

$$\frac{\partial \mathfrak{h}_\varkappa}{\partial x_\lambda}=\frac{3\mu_a \delta_{\varkappa\lambda}}{r^4}$$

setzen, wo μ_a das magnetische Moment des paramagnetischen Moleküls bedeutet. Nunmehr kann man für Q auch

$$Q=\frac{3\mu_P\mu_a}{2r^4}\left(s_z z+\frac{1}{2}(s_x+is_y)(x-iy)+\frac{1}{2}(s_x-is_y)(x+iy)\right) \tag{4}$$

schreiben, wo $x_\varkappa=x_{1\varkappa}-x_{2\varkappa}$ und $s_\varkappa=s_{1\varkappa}-s_{2\varkappa}$ ist. Die drei Glieder von (4) geben alle zu verschiedenen Übergängen Anlass, so dass sie

getrennt behandelt werden können. Es sei hier das erste Glied herausgegriffen, das Endresultat muss aber dann noch mit 3 multipliziert werden. Das Matrixelement, das den Zustand mit der Rotationsquantenzahl l und der magnetischen Quantenzahl η verbindet mit dem Zustand mit den Quantenzahlen l' und η'

$$M_{l\eta l'\eta'} = \left(\psi_{l\eta}, \frac{3\mu_P\mu_a}{2r^4} s_z z\, \psi_{l'\eta'}\right) \tag{5}$$

verschwindet für $\eta \neq \eta'$ oder wenn l' nicht $l \pm 1$ ist, so dass $\psi_{l\eta}$ und $\psi_{l'\eta'}$ verschiedenen Wasserstoffarten entsprechen müssen. Das Spinmoment in der Z-Richtung muss für den Orthozustand Null sein, dies gibt einen Faktor $\frac{1}{3}$ bei der Umwandlung von Ortho zu Para, wie er für das Gleichgewicht notwendig ist. Für die Umwandlung von Parawasserstoff in Orthowasserstoff fällt dieser Faktor weg. Man kann die Matrix (5) mit Hilfe der gewöhnlichen Intensitätsformeln berechnen, für $l' = l-1$ ergibt sich

$$M_{l\eta l-1\eta} = \frac{3a_{H_2}\mu_a\mu_P}{r^4}\sqrt{\frac{l^2-\eta^2}{(2l+1)(2l-1)}} \tag{6a}$$

und für $l' = l-1$

$$M_{l\eta l+1\eta} = \frac{3a_{H_2}\mu_a\mu_P}{r^4}\sqrt{\frac{(l+1)^2-\eta^2}{(2l+1)(2l+3)}}, \tag{6b}$$

wo a_{H_2} der Abstand der H-Atome im H_2-Molekül ist.

Nunmehr kann man die Umwandlungswahrscheinlichkeit direkt berechnen. Ein Parawasserstoffmolekül mit der Rotationszahl l stosse auf ein paramagnetisches Molekül, der Stossabstand sei a_s, die Relativgeschwindigkeit v. Wenn v so gross ist, dass die kinetische Energie des Stosses die Energie, die zur Umwandlung nötig ist, übersteigt, so kann man nach KALLMANN und LONDON[1]) den Stoss ersetzen durch folgenden Prozess: Die Stosspartner werden einander unendlich rasch bis auf den Stossabstand genähert, die mittlere Zeit des Zusammenstosses beisammen gelassen, dann wieder unendlich rasch getrennt. Während des Zusammenseins lautet dann die SCHRÖDINGER-Gleichung für den Entwicklungskoeffizienten c_{l+1} des entstehenden Orthozustandes mit der Rotationsquantenzahl $l+1$, wenn man als Nullpunkt der Energieskala diesen Zustand wählt

$$i\hbar\frac{\partial c_{l+1}}{\partial t} = M_{l\eta l+1\eta} e^{-i\nu_{l,l+1}t}. \tag{7}$$

Hierin ist $\hbar$ die PLANCKsche Konstante dividiert durch 2π und $\nu_{l,l+1}$ die Energiedifferenz zwischen den Zuständen l und $l+1$ dividiert

[1]) H. KALLMANN und F. LONDON, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 207. 1929.

durch $\hbar$, also $\hbar\left(\frac{l+1}{J}\right)$, wobei J das Trägheitsmoment des H_2 ist. Die Lösung von (7) ist

$$c_{l+1} = \frac{3 a_{H_2} \mu_a \mu_P J}{\hbar^2 a_s^4 (l+1)} \cdot \sqrt{\frac{(l+1)^2 - \eta^2}{(2l+1)(2l+3)}} \left(e^{-\frac{i\hbar(l+1)t}{J}} - 1\right). \tag{8}$$

Hierin muss noch für t die Zeit des Zusammenseins eingesetzt werden, wofür wir die Zeit $\frac{a_s}{3v}$ schreiben, in der das Matrixelement (5) von der Hälfte seines Maximalwertes zum Maximalwert ansteigt und dann wieder auf die Hälfte herabfällt. Durch Quadrieren und Mitteln über η erhält man so für die Wahrscheinlichkeit des Orthozustandes $l+1$ nach dem Stoss

$$|c_{l+1}|^2 = \frac{12 a_{H_2}^2 \mu_a^2 \mu_P^2 J^2}{\hbar^4 a_s^6 (l+1)(2l+1)} \sin^2 \frac{\hbar (l+1) a_s}{6 J v}, \tag{9a}$$

und entsprechend für die Wahrscheinlichkeit des Orthozustandes mit der Rotationsquantenzahl $l-1$

$$|c_{l-1}|^2 = \frac{12 a_{H_2}^2 \mu_a^2 \mu_P^2 J^2}{\hbar^4 a_s^6 l (2l+1)} \sin^2 \frac{\hbar l a_s}{6 J v}. \tag{9b}$$

Die Gleichungen (9) zeigen, dass man im wesentlichen nur mit dem Übergang $0 \rightarrow 1$ (und vielleicht noch mit $2 \rightarrow 1$) zu rechnen braucht. Bei diesen kann man den Sinus durch den Winkel ersetzen und erhält so für die Stossausbeute des $0 \rightarrow 1$-Überganges

$$\frac{2 \mu_a^2 \mu_P^2 J}{3 \hbar^2 a_s^6 M v^2}, \tag{10}$$

sofern man nur diejenigen Stösse in Betracht zieht, deren Energie zur Umwandlung ausreicht. Setzt man für $Mv^2 = 3kT$ und auch für die übrigen Grössen die entsprechenden Werte ein, so erhält man mit $a_s = 1$ bis 2 Å Stossausbeuten von 10^{-11} bis 10^{-13}, in Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Was die Temperaturabhängigkeit anbetrifft, so ergibt der hier benutzte Mechanismus ebenfalls ein mit den Versuchen übereinstimmendes Resultat. Zunächst hängt (10) explizite nur dadurch von der Temperatur ab, dass die Stossausbeute umgekehrt proportional zum Quadrate der Stosszeit ist. Diese würde eine der absoluten Temperatur umgekehrt proportionale Reaktionsgeschwindigkeit bedingen, der aber ein Abfallen des Minimalabstandes a_s (SUTHERLANDsche Temperaturabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes) beim Zusammenstoss mit wachsender Molekülgeschwindigkeit entgegenwirkt.

Beim Vergleich mit der Erfahrung muss zudem noch in Betracht gezogen werden, dass die beobachtete Geschwindigkeit nur der Grössenordnung nach durch (10) wiedergegeben wird, in der Tat setzt sich diese aus der Summe der Einzelbeträge der verschiedenen Übergänge zusammen, die sich ihrerseits ebenfalls mit der Temperatur ändern. Die genauere Diskussion zeigt[1]), dass die schwache Temperaturabhängigkeit der beobachteten Stossausbeute auf ein Zusammenwirken dieser Faktoren beruht.

Der hier vorgeschlagene Mechanismus scheint schliesslich auch die Abhängigkeit vom magnetischen Moment des wirkenden paramagnetischen Moleküls richtig wiederzugeben.

---

[1]) Vgl. die vorangehenden Arbeiten von L. Farkas und H. Sachsse.

Zur Kenntnis der Zersetzung aliphatischer Äther durch heterogene Katalyse.

Von

W. Marx.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 33.)

Es wurden reaktionskinetische Messungen der Zersetzung von Dämpfen aliphatischer Äther an Bauxit bei Drucken unterhalb 20 mm *Hg* ausgeführt. Die durch entstehendes Wasser gehemmte und die ungehemmte Reaktion wurden bei höheren Belegungsdichten studiert, ausserdem die „Abreaktion" adsorbierter Ätherfilme bei kleineren Belegungsdichten. Die Adsorptionsverhältnisse und die verschiedenen Stadien des Reaktionsablaufes wurden diskutiert, Reaktionsordnung, aktive Oberfläche und Aktivierungswärme berechnet. Der Zerfall von Diisopropyläther wurde als Folgereaktion gedeutet.

Gasförmige aliphatische Äther zerfallen an dehydratisierend wirkenden Kontakten wie z. B. Ton, Tonerde oder Bauxit in Olefin und Wasser[1]):

$$R{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}R \longrightarrow 2\,R'{=}CH_2 + H_2O. \qquad (1)$$

Da diese Reaktion praktisch eindeutig und vollständig verläuft[2]), schien sie für kinetische Messungen als Modellversuch sehr geeignet. Für die im folgenden mitgeteilten Versuche über die Kinetik der katalytischen Zersetzung aliphatischer Äther lag auch deshalb ein besonderes Interesse vor, weil vor kurzer Zeit die Kinetik der Spaltung aliphatischer Alkohole an Bauxit gemessen worden war[3]). Denn es bestand die Möglichkeit, dass beim katalytischen Ätherzerfall Alkohol als Zwischenprodukt auftreten würde. In diesem Fall konnten die Ergebnisse der Messungen über den Alkoholzerfall zur Aufklärung der Elementarvorgänge der Ätherspaltung (in vorliegender Arbeit) wertvoll sein.

[1]) W. Ipatiew, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 2986. 1904. I. B. Senderens, C. r. **146**, 1211. 1908. Bl. Soc. chim. France [4] **3**, 823. 1908. C. I. Engelder, J. physical Chem. **21**, 698. 1917. R. N. Pease und C. C. Yung, J. Am. chem. Soc. **46**, 390. 1924. K. Kashima, Bl. chem. soc. Japan **5**, 25. 1930. [2]) J. P. Wibaut, Z. Elektrochem. **35**, 602. 1929. [3]) H. Dohse und W. Kälberer, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 131. 1929. H. Dohse, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 343. 1930.

Experimentelles.

Ausgangsstoffe.

Als Kontaktstoff wurde Deutscher Bauxit verwendet, der nur dehydratisierend wirkte[1]). Dieser Katalysator ist für wissenschaftliche Untersuchungen sehr geeignet, weil seine Oberfläche infolge der hohen Herstellungstemperatur — er war vor Gebrauch mehrere Stunden bei ungefähr 900° C geglüht worden — bei den im Vergleich dazu verhältnismässig tiefen Reaktionstemperaturen nicht wesentlich verändert wird. Die katalytische Wirksamkeit blieb längere Zeit fast unverändert, wenn man vor der ersten Verwendung einige Stunden lang Ätherdampf über den auf 300° C erhitzten Kontakt leitete. Immerhin zeigte sich, dass nach etwa 20 Messungen die Reproduzierbarkeit nachliess (wohl infolge von Kohleabscheidung auf dem Bauxit) und daher eine Erneuerung der Katalysatoreinwaage erforderlich wurde.

Diäthyläther (Schering-Kahlbaum) und Diisopropyläther (Dr. Fränkel und Dr. Landau) wurden vor Gebrauch über Natrium destilliert, Dinormalpropyläther nach H. Wuyts und A. Lacourt[2]) aus *n*-Propylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. (Kochpunkt nach Destillation über Natrium: 90·0° bis 91·5° C (760 mm *Hg*).)

Apparatur.

Bei einer Gasreaktion, in deren Verlauf sich die Zahl der Moleküle ändert, liegt es nahe, den Fortgang der Umsetzung dadurch zu verfolgen, dass man die zeitliche Änderung des Gesamtdruckes in geschlossenem Reaktionsgefäss misst. Unter Anlehnung an ein von H. Dohse und W. Kälberer angegebenes Apparaturschema[3]) wurde deshalb ein in sich geschlossenes Röhrensystem aus Glas mit den zum Einleiten bestimmter Gasmengen, zum Erhitzen des Katalysators und zur Druckmessung erforderlichen Vorrichtungen aufgebaut (Fig. 1). Eine Quecksilberdampfstrahlpumpe (*I* in Fig. 1) sorgte für Zirkulation der Gase. Die Transportgeschwindigkeit war sehr gross im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit und es konnten keine schädlichen Konzentrationsunterschiede im Gasraum, also auch keine nachweisbaren Diffusionseinflüsse auftreten. Durch Blindversuche wurde festgestellt,

[1]) Dohse (loc. cit.) hat mit demselben Bauxit als Kontakt beim Zerfall aliphatischer Alkohole gleichfalls nur Olefine und Wasser erhalten. [2]) H. Wuyts und A. Lacourt, Bl. Soc. chim. Belg. **39**, 157. 1930. Chem. Ztrblt. **1930**, II, 1056. [3]) H. Dohse und W. Kälberer, loc. cit.

dass der heisse Quecksilberdampf in der Pumpe den Äther nicht angreift. Aus Messungen von C. N. HINSHELWOOD über den homogenen Zerfall von Diäthyläther[1]) und Diisopropyläther[2]) konnte entnommen werden, dass die Glaswand nicht katalysiert.

Es wurde mit Anfangsdrucken unterhalb 6 mm *Hg* gearbeitet, um keine grosse Belegungsdichte, vor allem keine Kapillarkondensation zu erhalten. Für diesen Druckbereich erwies sich ein HUYGENS-Manometer als sehr brauchbar[3]). Dessen Messschenkel, in dem über Quecksilber eine Schicht von Nonylsäure lag, wurde durch eine zweite *Hg*-Pumpe (*II* in Fig. 1) während der Versuche unter Hochvakuum gehalten. Das Instrument, das in einem Thermostaten hing, ergab für 1 mm *Hg* Gasdruck einen Ausschlag von ungefähr 7 mm (Messbereich 20 mm *Hg*). Es wurde mit einem MAC LEOD-Manometer geeicht, das auch als Vakuumkriterium diente.

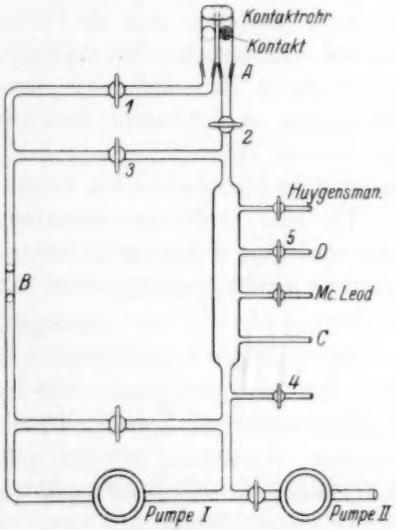


Fig. 1. Schema der Apparatur. Ansicht von oben.

Der Katalysator befand sich in einem zum Vorwärmen der Gase mehrfach gebogenen Glasrohr, das durch zwei Schliffe mit der Apparatur verbunden war (*A* in Fig. 1) und in einem elektrisch geheizten Thermostaten hing. Da der Katalysator zur vollständigen Entgasung vor den Messungen möglichst hoch erhitzt werden sollte, wurde eine Salzschmelze — 10 Teile KNO_3, 8·5 Teile $NaNO_2$[4]) — als Badflüssigkeit verwendet. Zum besseren Wärmeausgleich war ein vertikaler Rührer eingebaut. Die Ofentemperatur wurde durch Widerstände reguliert, die Katalysatortemperatur mit einem Thermoelement gemessen.

[1]) C. N. HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) **114**, 85. 1927; (A) **115**, 85. 1927.
[2]) J. V. S. GLASS und C. N. HINSHELWOOD, J. chem. Soc. London **1929**, 1804.
[3]) OSTWALD-LUTHER, Physikochemische Messungen, 5. Aufl. 208. [4]) E. OTT und V. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. **55**, 2127. 1922.

Gang der Versuche.

Vor jeder Messung wurde die ganze Apparatur 1 Stunde lang mit der *Hg*-Pumpe *II* möglichst hoch evakuiert und dabei der Kontakt durch Heizen auf 380° bis 400° C entgast. Wenn im allgemeinen auch kein Klebevakuum erreicht wurde, wohl wegen geringer Gasreste, die vom Hahnfett nur sehr langsam abgegeben wurden, so sank der Druck vor Versuchsbeginn doch bis auf einige Tausendstel oder Zehntausendstel Millimeter *Hg*.

Nach der Entgasung wurden die beiden Hähne zum Ofen (1 und 2 in Fig. 1) geschlossen und die gewünschte Katalysatortemperatur einreguliert. Nachdem dann die Pumpen angeheizt waren, wurde schliesslich die erforderliche Äthermenge durch Hahn 4 eingelassen.

Nach 15 Minuten, wenn der Druck konstant geworden war[1]), öffnete man zu bestimmter Zeit den Weg zum Kontakt (Hahn 1 und 2) und schloss Hahn 3, worauf die Zersetzung begann. Die nunmehr einsetzende Druckzunahme wurde manometrisch verfolgt.

Da eine eindeutige Reaktion vorlag, konnte der Verlauf der Ätherspaltung durch graphische Darstellung der zeitlichen Druckzunahme direkt wiedergegeben werden.

Messgenauigkeit.

Die grösste Unsicherheit wurde nicht durch die Fehlergrenze eines der Messinstrumente verursacht, sondern durch Temperaturschwankungen am Kontakt. Bei Versuchsbeginn machten sich verschiedene thermische Effekte geltend. Bei grösseren Ätherdrucken und kleinen Kontakteinwaagen bewirkte die verhältnismässig grosse Menge kalten Äthers, die zum Bauxit eingelassen wurde und dann daran vorbeiströmte, trotz grosser Wärmekapazität des Ofens eine deutliche Abkühlung des Katalysators. Umgekehrt stieg die Kontakttemperatur merklich an, wenn man wenig Äther zu einer verhältnismässig grossen Menge Bauxit einströmen liess, weil in diesem Falle der Einfluss der Adsorptionswärme grösser war.

Infolgedessen war innerhalb eines Versuches mit einer Schwankungsbreite von $\pm 0{\cdot}5°$ C, in ungünstigen Fällen bis zu $\pm 1°$ C zu rechnen. Für die Geschwindigkeitskonstante und Halbwertszeit einer einzelnen Messung konnte das je nach Temperatur und Temperaturkoeffizient der studierten Reaktion einen Fehlerbereich bis zu $\pm 10\,\%$ ergeben.

[1]) In den ersten Minuten sank der Druck ein wenig, da etwas Äther vom Hahnfett aufgenommen wurde (maximal 0·01 bis 0·05 mm *Hg*).

Messergebnisse und Diskussion.

Analyse der Reaktionsprodukte.

Beim Kondensieren der Reaktionsprodukte mit flüssiger Luft sank der Gesamtdruck bis auf einige hundertstel oder tausendstel Millimeter *Hg*. Infolgedessen war eine Bildung von Kohlenoxyd, Wasserstoff oder Methan innerhalb der Versuchsfehler auszuschliessen.

Anschliessend ausgeführte Analysen[1]) ergaben, dass die Reaktionsprodukte, die neben dem Wasser entstanden waren, bei Berücksichtigung der methodisch bedingten Fehler quantitativ vom Bromwasser absorbiert wurden. Abgesehen von Wasser waren also nur Olefine entstanden.

Durch die für den Enddruck erhaltenen Werte und diese Analysen war sichergestellt, dass die Zersetzung innerhalb der Versuchsfehler vollständig nach der Reaktionsgleichung (1)

$$RCH_2OCH_2R \longrightarrow H_2O + 2\,R' = CH_2 \qquad (1)$$

verlief.

Kinetische Messungen.

Es wurden Versuche mit Diäthyl-, Dinormalpropyl- und Diisopropyläther angestellt. Diäthyläther und Diisopropyläther verhielten sich im Prinzip sehr ähnlich, die Zersetzung von Dinormalpropyläther zeigte kleine Abweichungen, die wohl einer Nebenreaktion zuzuschreiben waren[2]). Ein grundsätzlicher Unterschied bestand jedoch nicht. Die Kinetik der Reaktion kann für die drei Äther gemeinsam diskutiert werden.

In verschiedenen Messreihen wurde einmal die Abhängigkeit der Reaktion vom Anfangsdruck bei konstanter Temperatur studiert, ausserdem der Einfluss einer Variation der Katalysatortemperatur bei konstantem Anfangsdruck.

Um auch die Adsorptionsverhältnisse zu variieren, wurde nach zweierlei Methoden gearbeitet:

I. Relativ hohe Belegungsdichten, Anfangsdrucke bis 6 mm *Hg* und kleine Katalysatoreinwaagen (gewöhnlich 0·5 g Bauxit). Dabei wurden nur einige Prozente des Äthers adsorbiert. Der grösste Teil des Ausgangsgases und der Reaktionsprodukte war gasförmig in Rechnung zu setzen.

[1]) Zur Bestimmung der Reaktionsprodukte wurde ein Teil der getrockneten Gase nach Beendigung des Zerfalls mit Hilfe von flüssiger Luft in eine Gasbürette geleitet und das entstandene Olefin mit Bromwasser bestimmt. (Bei *D* in Fig. 1.)

[2]) Siehe S. 48.

II. Geringere Belegungsdichten, kleine Anfangsdrucke von 0·9 mm *Hg* an und Katalysatoreinwaagen von 10 bis 20 g. In dieser Anordnung wurde gleich bei Versuchsbeginn der ganze Äther adsorbiert. Der Fortgang des Zerfalls konnte an der Zunahme des Druckes der Reaktionsprodukte verfolgt werden („Abreaktion" adsorbierter Ätherfilme).

1. Druckabhängigkeit.

I. Versuche mit höherer Belegungsdichte.

Gehemmte Reaktion. Fig. 2 zeigt den Verlauf einiger orientierender Vorversuche, in denen mit Methode I der Zerfall von Diäthyläther studiert wurde; Versuchsdaten in Tabelle 1.

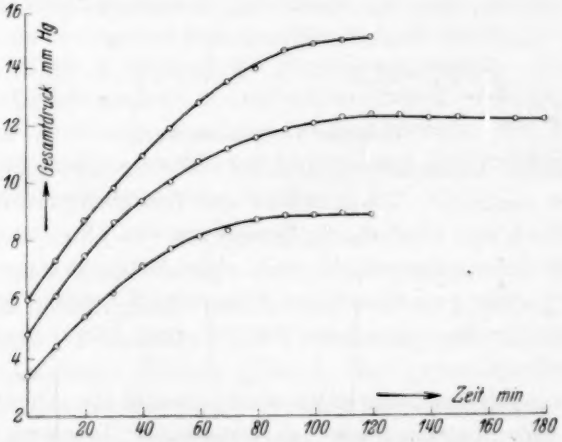


Fig. 2. Zerfall von Diäthyläther an 0·5 g Kontakt. $T = 292°$ C.

Tabelle 1. Gehemmter Zerfall von Diäthyläther. Vorversuche. Abhängigkeit der Zeit gleichen Umsatzes vom Anfangsdruck. 0·5 g Katalysator.

Kontakttemperatur °C	Anfangsdruck p_0 mm *Hg*	Zeit gleichen relativen Umsatzes τ; $p_\tau = 2p_0$ Minuten	$\frac{\tau}{p_0}$
293	3·4	36·5	10·7
292	4·8	44·0	9·2
291	6·0	51·0	8·5

Es waren weder die Werte für die Zeiten gleichen Umsatzes τ (Spalte 3), noch die für den Quotienten $\frac{\tau}{p_0}$ (Spalte 4) unabhängig

vom Anfangsdruck p_0. Da der Ausdruck $\frac{\tau}{p_0}$ einen wesentlich geringeren Gang zeigte, konnte die scheinbare Reaktionsordnung n für die Versuchsreihe zwischen 0 und ungefähr 0·5 angenommen werden. Das bedeutete nahezu konstante Zerfallsgeschwindigkeit, fast unabhängig von der Ätherkonzentration im Gasraum.

Die einzelnen Versuche hätten also annähernd geradlinige Zerfallskurven ergeben müssen. Die Kurven waren aber gekrümmt, was eine höhere Reaktionsordnung für die Einzelmessung forderte. Die Umsatzgeschwindigkeit war wohl nicht allein einer Potenz der Konzentration des Ausgangsgases proportional (Beziehung Anfangsdruck-Halbwertszeit), sondern es musste noch ein Einfluss anderer Stoffe vorhanden sein (höhere Ordnung der Einzelmessung).

Ein solcher Effekt konnte durch stark adsorbierbare Reaktionsprodukte hervorgerufen sein, welche entsprechend ihrer im Verlauf

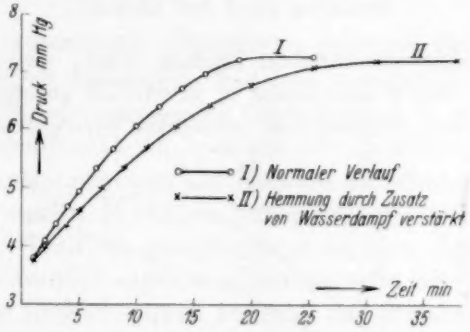


Fig. 3. Gehemmter Zerfall von Diäthyläther an 0·5 g Kontakt. $T = 300°$ C.

der Umsetzung zunehmenden Konzentration die aktiven Stellen der Kontaktoberfläche für die Äthermoleküle blockierten. Deshalb dauernde Abnahme der Zerfallsgeschwindigkeit im Einzelversuch, starke Krümmung der Kurven. Dass Reaktionsprodukte adsorbiert blieben, war auch aus dem Enddruck zu entnehmen, der erheblich unter dem theoretischen Wert lag. Da Wasser wesentlich stärker adsorbiert wurde als Äther[1]), Olefine dagegen nur sehr schwach[2]), konnte nur das Wasser hemmend wirken.

Um das sicherzustellen, wurden bei gleicher Temperatur zwei Messungen ausgeführt; die eine ohne jeden Zusatz in der oben ge-

[1]) Bei Versuchsbeginn wurde Äther zu ungefähr 3 bis 5% adsorbiert, Wasser nach Reaktionsende zu 50 bis 60%. [2]) H. Dohse und W. Kälberer, loc. cit.

schilderten Weise (*I* in Fig. 3 und 4); bei *II* in Fig. 3 wurde unter sonst gleichen Bedingungen vor Beginn 0·96 mm *Hg* Wasserdampf eingelassen, bei *II* in Fig. 4 5·73 mm *Hg* Propylen[1]). Während der Zusatz

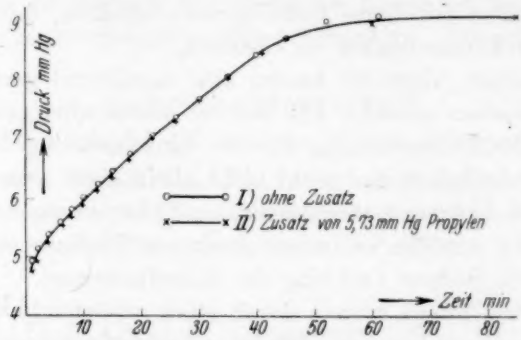


Fig. 4. Zerfall von Diisopropyläther an 0·5 g Kontakt. $T = 174{\cdot}8°$ C. Hemmung durch *BaO* beseitigt.

von Propylen ohne wesentlichen Einfluss blieb, war bei Versuch *II* der Fig. 3, bei dem Wasserdampf in wesentlich geringerer Menge zugesetzt worden war, deutlich eine verstärkte Verzögerung zu erkennen.

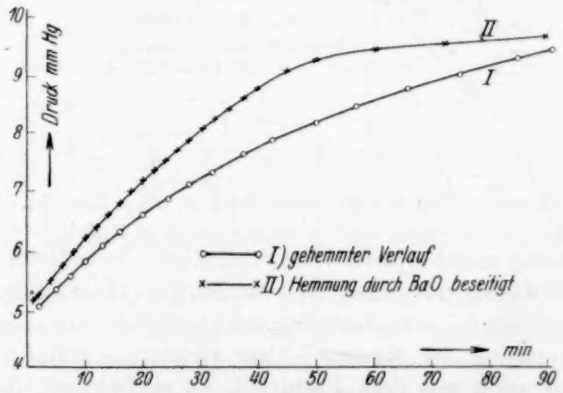


Fig. 5. Zerfall von Diisopropyläther an 0·5 g Kontakt.

Ungehemmte Reaktion. Somit war bewiesen, das die Hemmung allein durch das beim Zerfall entstehende Wasser verursacht wurde. Wenn es gelang, das hemmende Produkt fortlaufend von der

[1]) Der Zusatz erfolgte bei *C* in Fig. 1. Die Versuche der Fig. 4 wurden unter Anwesenheit von Bariumoxyd ausgeführt, so dass das Wasser entfernt wurde (siehe den folgenden Abschnitt).

Katalysatoroberfläche zu entfernen, musste die unverzögerte Reaktion zum Vorschein kommen.

Um das entstehende Wasser möglichst schnell und vollständig zur Desorption zu bringen, wurde der Wasserdampfdruck in der Apparatur bei einem folgenden Versuch durch Einfüllen von Bariumoxyd in ein U-Rohr bei *B* (Fig. 1) sehr stark erniedrigt. Die Kurve *II* in Fig. 5 veranschaulicht den so erhaltenen Reaktionsverlauf, Kurve *I* den normalen Zerfall unter denselben Bedingungen ohne Bariumoxyd. Kurve *II* in Fig. 5 zeigt, dass die Hemmung durch das eingebrachte Bariumoxyd beseitigt werden konnte. Die Zersetzungsgeschwindigkeit war bei sonst gleichen Bedingungen erheblich grösser. Kurve *II* verlief zum grössten Teil nahezu geradlinig, also war die Zerfallsgeschwindigkeit fast unabhängig vom Ätherdruck. Bei Beseitigung der Hemmung schien auch die Einzelmessung eine Reaktion von annähernd nullter Ordnung zu ergeben.

II. Abreaktion adsorbierter Ätherfilme; geringere Belegungsdichten.

Da eine durch heterogene Katalyse beschleunigte Gasreaktion aus mehreren Einzelvorgängen im Gasraum und in der Adsorptionsschicht zusammengesetzt ist, mussten die Resultate, die über den chemischen Elementarprozess am Kontakt zu erhalten waren, desto übersichtlicher werden, je weniger Nebenvorgänge in die Beobachtung mit eingingen. Wenn das Ausgangsprodukt einer Spaltungsreaktion am Kontakt wesentlich stärker adsorbiert wird als eines der Endprodukte, ist es möglich, durch Messung der Zunahme des Druckes über dem Kontakt die Abreaktion einer einmaligen Kontaktbelegung direkt zu verfolgen.

Im vorliegenden Fall wurde bei Anwendung grosser Katalysator- und geringerer Gasmengen die ganze Äthermenge in den ersten Sekunden von der Katalysatoroberfläche aufgenommen. Das im Verlauf der Zersetzung gebildete Wasser blieb infolge seiner starken Adsorbierbarkeit am Kontakt haften, das Olefin dagegen wurde desorbiert, so dass aus der Zunahme des Olefindruckes das Fortschreiten der Zersetzung des adsorbierten Ätherfilms gemessen werden konnte.

Fig. 6 zeigt den Verlauf einer solchen „Abreaktion" von adsorbiertem Diisopropyläther in Abhängigkeit von der Belegungsdichte. Versuchsdaten in Tabelle 2, I. Der Enddruck lag ungefähr 10 % unter dem theoretischen Wert, da bei der tieferen Temperatur auch etwas Propylen adsorbiert blieb.

I. Ungehemmte Zersetzung an 0·5 g Kontakt.

Bei trocken gehaltenem Gas war auch ein Einfluss des Wassers beseitigt, so dass $\sigma_{\text{Äther}}$ nur vom Druck des vorhandenen Äthers abhing:

$$\sigma_{\text{Äther}} = f(p_{\text{Äther}}). \tag{4}$$

Diese Funktion, die „Adsorptionsisotherme", wird nach FREUNDLICH durch einen Ausdruck von der Form:

$$\sigma_{\text{Äther}} = k'' \cdot p^{a}_{\text{Äther}} \tag{5}$$

wiedergegeben. Mit Gleichung (2) zusammen ergab diese Beziehung für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Ätherdruck:

$$v = k \cdot p^{n}_{\text{Äther}};\ n = m \cdot a. \tag{6}$$

Durch den Exponenten n wird die scheinbare Reaktionsordnung ausgedrückt. k und n wurden graphisch ermittelt. Die Beziehung (6) ergab logarithmiert:

$$\log v = \log k + n \cdot \log p_{\text{Äther}}. \tag{7}$$

Wenn $\log v$ als Ordinate gegen $\log p_{\text{Äther}}$ aufgetragen wurde, musste eine Gerade resultieren, solange die Reaktionsordnung n konstant war. Die Neigung der Geraden gegen die Abszisse ergab n, der Durchstosspunkt mit der Ordinatenachse k.

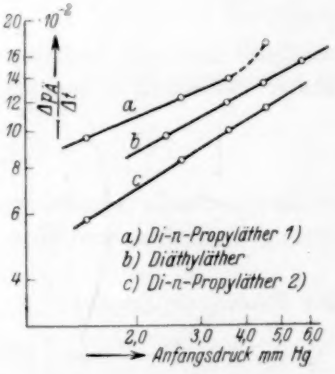


Fig. 8. Berechnung der Reaktionsordnung der ganzen Versuchsreihen. Ungehemmte Reaktion; 0·5 g Kontakt.

Um die Reaktionsordnung n der ungehemmten Zersetzung zu bestimmen, wurden bei trocken gehaltenem Gas Messungen bei konstanter Temperatur unter Variation des Anfangsdruckes ausgeführt. Resultate für die ganzen Versuchsreihen in Tabelle 3, logarithmische Diagramme in Fig. 8. Die linearen Zerfallskurven hatten im Prinzip genau dieselbe Form wie die in Fig. 4 und Fig. 5, *II* mitgeteilten Kurven.

Bei Diäthyläther wurde n nur aus den geradlinigen Hauptabschnitten der Kurven berechnet, bei Dinormalpropyläther ausserdem auch noch aus den steilen kurzen Anfangsabschnitten, die bei diesem Äther etwas deutlicher ausgeprägt waren.

Tabelle 3 zeigt, dass die gefundenen Gleichungen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Anfangsdruck befriedigend wiedergeben. Die berechneten k-Werte waren innerhalb der Fehlergrenzen konstant.

Tabelle 3. Ungehemmter Zerfall. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Anfangsdruck. Katalysatoreinwaage: 0·5 g.

a) Diäthyläther. Zerfallsgleichung: $-\frac{dp_{\ddot{A}}}{dt} = 0{\cdot}062 \cdot p_{\ddot{A}}^{0{\cdot}53}$

Kontakttemperatur °C	Anfangsdruck mm *Hg* Einzelmessung	Mittelwert	$-\frac{\Delta p_{\ddot{A}}}{\Delta t}$ (mm/min) Einzelmessung	Mittel wert	Reaktionskonstante k
288	2·43	2·43	0·097	0·097	0·0605
290	3·58		0·122		
290	3·59	3·59	0·109	0·119	0·0603
290	3·61		0·127		
289	4·52	4·52	0·134	0·134	0·0600
290	5·76	5·77	0·156	0·154	0·0606
290	5·78		0·151		

b) Dinormalpropyläther.

Zerfallsgleichungen: 1) $-\frac{dp_{\ddot{A}}}{dt} = 0{,}082 \cdot p_{\ddot{A}}^{0{,}40}$; 2) $-\frac{dp_A}{dt} = 0{\cdot}046 \cdot p_{\ddot{A}}^{0{\cdot}61}$.

Kontakttemperatur °C	Anfangsdruck mm *Hg*	$-\frac{\Delta p_A}{\Delta t}$ (mm/min) (1)	(2)	Reaktionskonstante k (1)	(2)
255	1·47	0·096	0·058	0·0822	0·0459
257	2·68	0·122	0·083	0·0822	0·0457
256	3·62	0·139	0·100	0·0832	0·0459
257	4·59	(0·174)	0·115	(0·0951)	0·0457

Da keine Hemmung vorlag, musste der Ablauf einer einzelnen Messung nach denselben Gesetzen darzustellen sein wie die ganze Versuchsreihe. Die logarithmischen Kurven für den Verlauf des Einzelversuches zeigt Fig. 9. Zerfall von Diäthyl- und Diisopropyläther, $-\frac{\Delta p_{\ddot{A}\text{ther}}}{\Delta t}$ gegen den zur Zeit t herrschenden Ätherdruck logarithmisch aufgetragen. Aus diesen logarithmischen Kurven waren drei Abschnitte verschiedener Reaktionsordnung zu erkennen.

Die erste kurze Anfangsperiode der Zersetzung konnte folgendermassen erklärt werden: Die erste Adsorptionswärme, die beim Belegen der entgasten Kontaktoberfläche mit Äthermolekülen frei wurde, war recht erheblich, was erhöhte Temperatur und deshalb grössere Zerfallsgeschwindigkeit bewirkte als im späteren Verlauf. Dieser

Effekt musste sehr bald nachlassen, besonders da in den ersten Minuten eine Abkühlung durch die vorbeiströmenden Gase festgestellt werden konnte (*1* in Fig. 9).

Nach kurzem steilerem Absinken von $-\frac{dp_{\text{Äther}}}{dt}$ infolge dieser Abkühlung war ein stationärer Zustand erreicht. In diesem Abschnitt, der die Hauptperiode der Reaktion darstellte, wurden für die zersetzten Äthermoleküle fortlaufend neue aus der Gasphase an die Kontaktoberfläche nachgeliefert. Die Reaktionsgeschwindigkeit nahm dabei stetig ab entsprechend der mit sinkendem Ätherdruck langsam abnehmenden Belegungsdichte (*2* in Fig. 9).

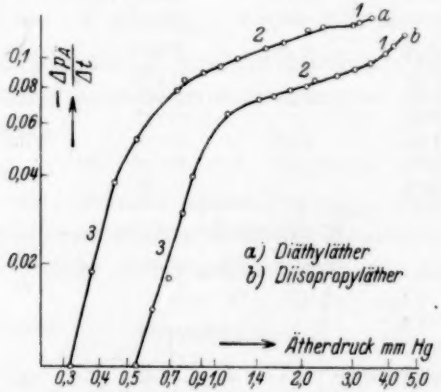


Fig. 9. Ungehemmter Zerfall an 0·5 g Kontakt logarithmisch.

Am Schluss fiel der Umsatz sehr rasch ab. Dieses Stadium kann wohl als Abreaktion des letzten Adsorbats gedeutet werden (3 in Fig. 9). Mit Hilfe von Gleichung (7) wurden die in Tabelle 4 mitgeteilten kinetischen Beziehungen gefunden.

Wenn der Endabschnitt als Abreaktion des letzten an aktiven Stellen adsorbierten Äthers gedeutet wurde, konnte dem Knickpunkt der logarithmischen Kurven (Fig. 9), wo die Reaktionsordnung von 0·3 auf den zehnfachen Wert springt, wohl die physikalische Bedeutung einer Sättigung der aktiven Oberfläche zuerkannt werden.

Bei höheren Drucken: Nachlieferung des verbrauchten Äthers aus dem Gasraum und von der inaktiven Oberfläche, schwache Druckabhängigkeit der inaktiven Adsorption und entsprechend der Reaktionsgeschwindigkeit. Die aktiven Zentren waren in diesem Bereich in der Hauptsache gesättigt.

Tabelle 4. **Ungehemmter Zerfall.** Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Ätherdruck im Einzelversuch. Katalysatoreinwaage: 0·5 g.

Zeit Minuten	Ätherdruck mm *Hg*	$-\frac{\Delta p_{\ddot{A}}}{\Delta t}$ mm/min	k

Diäthyläther. Temperatur: 289° C.

2. Stadium: Hauptabschnitt. Zerfallsgleichung: $-\frac{dp_{\ddot{A}}}{dt} = 0{\cdot}0935 \cdot p_{\ddot{A}}^{0{\cdot}38}$.

13	2·60	0·135	0·0944
15	2·35	0·129	0·0940
17	2·09	0·126	0·0957
20	1·73	0·114	0·0925
22	1·50	0·109	0·0933
25	1·19	0·100	0·0935
26·5	1·05	0·094	0·0923
28	0·91	0·090	0·0935
29	0·78	0·085	0·0933

Diisopropyläther. Temperatur: 178° C.

2. Stadium: Hauptabschnitt. Zerfallsgleichung: $-\frac{dp_{\ddot{A}}}{dt} = 0{\cdot}0648 \cdot p_{\ddot{A}}^{0{\cdot}32}$.

9	3·90	0·105	0·0679
10	3·81	0·101	0·0658
11·5	3·65	0·098	0·0647
13·5	3·46	0·097	0·0649
15	3·31	0·095	0·0649
18	3·03	0·093	0·0653
22·5	2·63	0·088	0·0646
26	2·33	0·087	0·0664
27·5	2·20	0·085	0·0661
29	2·07	0·081	0·0631
32	1·82	0·079	0·0643
35	1·60	0·075	0·0646
37·5	1·42	0·073	0·0667
42	1·11	0·065	0·0630

3. Stadium: Abreaktion. Zerfallsgleichung: $-\frac{dp_{\ddot{A}}}{dt} = 0{\cdot}0694 \cdot p_{\ddot{A}}^{3{\cdot}25}$.

47	0·84	0·040	0·0706
49	0·77	0·030	0·0698
57·5	0·614	0·014	0·0684
65	0·534	0·009	0·0689

Bei kleineren Drucken: Ätherkonzentration in der Gasphase sehr gering, starke Druckabhängigkeit der aktivierten Adsorption und deshalb der Zerfallsgeschwindigkeit. Nachlieferungsvorgänge aus Gasraum und inaktiver Oberfläche an aktive Stellen spielten in diesem Gebiet keine Rolle.

Wenn man die gasförmig vorhandene Äthermenge in der letzten Versuchsperiode vernachlässigte, durfte man formulieren:

$$[\text{Äther gesamt}] = [\text{Äther adsorbiert}]. \quad (8)$$

Unter der Voraussetzung, dass im Knickpunkt der logarithmischen Kurven gilt:

$$\text{Äthermoleküle adsorbiert} = \text{Zahl der aktiven Stellen}, \quad (9)$$

konnte die Grössenordnung der wirksamen Oberfläche angegeben werden.

Für Diäthyläther wurde eine Zahl von ungefähr $8 \cdot 10^{19}$ aktiven Stellen gefunden ($T = 289°$ C), für Diisopropyläther mit einer anderen Kontakteinwaage etwa $1 \cdot 10^{20}$ aktive Zentren ($T = 178°$ C).

Die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit vom Anfangsdruck ergab bei den Messreihen einen etwas anderen Wert für den Exponenten n (im Mittel 0·5) als der Verlauf des Hauptabschnittes der einzelnen Versuche ($n = 0{\cdot}3$ bis $0{\cdot}4$). Da die für die ganzen Messreihen gefundenen Werte Bruttogrössen waren, die durch die erwähnten Komplikationen bei Versuchsbeginn beeinflusst waren (Adsorptionswärme, siehe S. 45), dürfte der echte Wert für die scheinbare Reaktionsordnung zwischen 0·3 und 0·4 liegen.

Nebenreaktion. Da beim Zerfall von Dinormalpropyläther etwas höhere Werte für den Enddruck und eine etwas abweichende Form für den Anfangsabschnitt der Zersetzungskurven gefunden wurden, musste man eine Komplikation des diskutierten Verlaufes durch eine Nebenreaktion mit anderem Zerfallsmechanismus annehmen, die eine grössere Volumenzunahme zur Folge hatte und hauptsächlich im ersten Teil der Messung verlief. Die Katalysatorstellen, die diese zweite Reaktion beschleunigten, schienen bei jedem Versuch schnell vergiftet zu werden. Vielleicht ist auch die geringe Kohleabscheidung, die mit der Zeit am Kontakt festzustellen war, mit der Nebenreaktion in Zusammenhang zu bringen.

II. Abreaktion geringer Belegungen. 10 g Kontakt.

Die in Fig. 7 wiedergegebene Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Belegungsdichte liess auf zwei Druckbereiche mit verschiedenem Zerfallsverlauf schliessen.

Bei kleineren Ätherausgangsmengen war die Halbwertszeit unabhängig von der Belegungsdichte, was eine Reaktion nach erster Ordnung vermuten liess. In diesem Bereich nahmen die Zerfallskurven

ihren Anfang im Nullpunkt; die Diffusion an den Kontakt und die Adsorption verliefen also unmessbar schnell, und es wurde praktisch die gesamte Äthermenge von der Kontaktoberfläche aufgenommen.

Oberhalb einer Belegungsdichte von $4{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ Molen/g Kontakt nahm die Halbwertszeit mit steigender Ätheranfangsmenge zu; die Reaktionsordnung wurde also niedriger. Die Zerfallskurven begannen nicht mehr im Nullpunkt. Bei Versuchsbeginn war ein messbarer Anteil des Äthers gasförmig vorhanden. Dieser Teil gelangte erst im Laufe der Zersetzung an den Katalysator, was einen anderen relativ langsameren Gesamtverlauf der Einzelmessung bewirkte.

Unter der Voraussetzung, dass die Beziehungen (8) und (9) auch in dem kritischen Knickpunkt der Fig. 7 gelten[1]), konnte die Grössenordnung der aktiven Oberfläche auch aus Fig. 7 berechnet werden. Es ergab sich eine Zahl von etwa $3 \cdot 10^{19}$ wirksamen Stellen für 1 g Katalysator ($T = 144°$ C). H. Dohse hat bei Messungen des Zerfalls von Alkoholen für dasselbe Kontaktmaterial 2 bis $3 \cdot 10^{19}$ aktive Stellen/g Kontakt gefunden ($T = 122°$ C)[2]).

In einer zweiten Versuchsreihe (*II* in Fig. 7) mit einer Kontakteinwaage, die zuvor längere Zeit benutzt worden war, war eine deutliche Ermüdung des Katalysators festzustellen. Die Resultate waren weniger gut reproduzierbar. Die aus dem Knickpunkt der Kurve *II* berechnete Zahl aktiver Stellen betrug ungefähr $6 \cdot 10^{18}$. Man konnte annehmen, dass diese Verkleinerung der wirksamen Oberfläche entweder durch Oberflächenveränderung infolge der hohen Entgasungstemperaturen oder durch Vergiftung infolge geringer Kohleabscheidung (der Bauxit wurde mit der Zeit schwarz) verursacht war.

Auffallend war, dass die Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb der kritischen Ätherkonzentration nicht nur relativ, sondern auch absolut kleiner wurde, wie aus dem flacheren Anstieg der Zersetzungskurven bei Belegungsdichten oberhalb $4{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$ Molen/g Kontakt hervorging (Fig. 6, Kurve 6). Man konnte daran denken, diesen Effekt durch desaktivierende Stösse in der Adsorptionsschicht zu erklären[3]). Ein solcher Einfluss musste ja mit wachsender Konzentration des beweglicheren, weniger aktivierten Substrats zunehmen.

Zur Berechnung der wahren Reaktionsordnung m wurde der Verlauf der einzelnen Messungen entsprechend der Beziehung (7)

[1]) Vgl. S. 42. [2]) H. Dohse, loc. cit. [3]) H. Dohse, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 155. 1929.

Tabelle 5. Diisopropylätherzerfall. Abreaktion geringer Belegungen. Kontakteinwaage: 10 g. Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der jeweiligen Konzentration adsorbierten Äthers (berechnet in mm *Hg*) im Einzelversuch.

Zeit Min.	[Äther ads.] mm *Hg*	$-\frac{\Delta[\text{Äther}]}{\Delta t}$ mm/min	k
1[1]). Zerfallsgleichung: $-\frac{d[\text{Äther}]}{dt} = 0{\cdot}81 \cdot [\text{Äther}]^{3{\cdot}6}$ (Abreaktion)			
1	0·622	0·145	0·79
1·5	0·562	0·105	0·82
1·75	0·530	0·080	0·78
2·25	0·490	0·060	0·77
3·25	0·450	0·050	0·87
3·75	0·425	0·040	0·86
4·5	0·401	0·028	0·74
6·5	0·355	0·020	0·82
7·5	0·336	0·018	0·87
2[1]). Zerfallsgleichung: $-\frac{d[\text{Äther}]}{dt} = 0{\cdot}16 \cdot [\text{Äther}]^{1{\cdot}9}$ (Nachlieferung von inakt. Oberfl.)			
1·	1·092	0·185	0·156
1·2	1·045	0·180	0·165
2·5	0·870	0·120	1·57
3·25	0·785	0·100	1·60
4·25	0·700	0·080	1·60
Zerfallsgleichung: $-\frac{d[\text{Äther}]}{dt} = 0{\cdot}24 \cdot [\text{Äther}]^{3{\cdot}0}$ (Abreaktion)			
6·25	0·592	0·050	0·245
6·5	0·582	0·045	0·232
7·5	0·541	0·038	0·245
8·5	0·507	0·030	0·235
10·5	0·453	0·023	0·253
15	0·377	0·013	0·251
17·5	0·352	0·010	0·237
4[1]). Zerfallsgleichung: $-\frac{d[\text{Äther}]}{dt} = 0{\cdot}097 \cdot [\text{Äther}]^{2{\cdot}2}$ (Abreaktion)			
3·25	1·670	0·260	0·0853
4·0	1·488	0·228	0·0962
4·25	1·427	0·210	0·0973
4·5	1·382	0·195	0·0973
4·75	1·330	0·180	0·0968
5·25	1·245	0·160	0·0995
5·75	1·170	0·140	0·0998
6·25	1·105	0·120	0·0968
6·5	1·077	0·115	0·0982
6·75	1·047	0·110	0·0995
7·25	0·996	0·095	0·0959
7·75	0·953	0·085	0·0944
8·25	0·910	0·080	0·0982
12·5	0·675	0·040	0·0940
6[1]). Zerfallsgleichung: $-\frac{d[\text{Äther}]}{dt} = 0{\cdot}115$ (Nachlieferung von der Gasphase.)			
0·75	3·707[2])	0·190	–
1·25	3·620	0·160	–
1·75	3·552	0·110	0·110
2·25	3·490	0·120	0·120
3·5	3·360	0·110	0·110
6·5	3·027	0·115	0·115
8·5	2·797	0·115	0·115
10·5	2·572	0·115	0·115
Zerfallsgleichung: $-\frac{d[\text{Äther}]}{dt} = 0{\cdot}40 \cdot [\text{Äther}]^{1{\cdot}1}$ (Nachlieferung von inakt. Oberfl.)			
12·5	2·350	0·100	0·0382
14·5	2·156	0·093	0·0391
16·5	1·973	0·088	0·0409
18·5	1·810	0·080	0·0409
20·5	1·660	0·070	0·0395
22·5	1·571	0·065	0·0406
24·5	1·401	0·058	0·0396
Zerfallsgleichung: $-\frac{d[\text{Äther}]}{dt} = 0{\cdot}024 \cdot [\text{Äther}]^{3{\cdot}2}$ (Abreaktion)			
30	1·147	0·0375	0·0243
33	1·047	0·0275	0·0238
37·5	0·946	0·0190	0·0227
42·5	0·860	0·0150	0·0240
52·5	0·742	0·0090	0·0255

[1]) Nummer der Kurven in Fig. 6 und 10. [2]) Spalte 2 gibt bei Versuch 6, Stadium 1 Werte, die die Gesamtkonzentration des Äthers (gasförmig + adsorbiert) enthalten.

(S. 44) logarithmisch dargestellt. Im vorliegenden Fall war zu formulieren:

$$-\frac{d_{\text{Äther}}}{dt} = k[\text{Äther adsorbiert}]^m. \qquad (10)$$

Für die Ätherkonzentration wurde zur Vereinfachung immer der Partialdruck in Millimeter *Hg* eingesetzt, den dieselbe Äthermenge ohne Anwesenheit von Katalysator ausüben würde. Bei Vernachlässigung des gasförmig vorhandenen Äthers galt Gleichung (8) (S. 48). Unter dieser Voraussetzung und unter Vernachlässigung des Dampfdruckes des adsorbierten Wassers enthielt der beim Zerfall gemessene Druck nur den Partialdruck des Olefins.

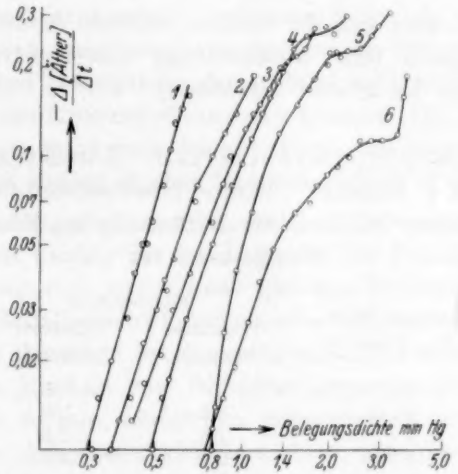


Fig. 10. Abreaktion von Diisopropyläther an 10 g Kontakt logarithmisch.

Zur Berechnung von k und m ist in Fig. 10 der Ausdruck $-\frac{\Delta(\text{Äther})}{\Delta t}$[1] gegen [Äther adsorbiert] logarithmisch aufgetragen. Auswertung von in Fig. 6 und Tabelle 2, I mitgeteilten Messungen. Tabelle 5 zeigt für einige Versuche, dass k gut konstant war. Auch bei dieser Methode der Abreaktion geringer Belegungsdichten waren im Verlauf des einzelnen Versuches verschiedene Stadien, verschiedene „Reaktions-

[1]) Bei Ätheranfangsdrucken oberhalb 3·6 mm *Hg* wäre es streng genommen im ersten Versuchsstadium nicht statthaft gewesen, den Gesamtdruck dem Olefinpartialdruck gleichzusetzen, da auch eine messbare Menge Ätherdampf vorhanden war. Doch war der Reaktionsverlauf auch ohne Berücksichtigung des Ätherdruckes qualitativ zu erkennen.

ordnungen" festzustellen. Am besten sind alle Abschnitte in Kurve 5 und 6 der Fig. 10 zu sehen.

Die grösseren Werte von $-\frac{\Delta \text{Äther}}{\Delta t}$ gleich bei Versuchsbeginn sind wohl auf die erste Adsorptionswärme zurückzuführen, die bei Belegung der vollständig entgasten Oberfläche mit Äther plötzlich frei wurde[1]). Die vorbeiströmenden Gase sorgten aber sehr bald für Abführung dieser Wärmemenge, so dass die Kontakttemperatur und damit die Zerfallsgeschwindigkeit schnell abfiel.

Dann folgte eine Periode nahezu konstanter Zerfallsgeschwindigkeit, wo das adsorbierte Substrat fast in dem Masse, wie es zerfiel, aus dem Gasraum ersetzt wurde.

Hieran schlossen sich die Stadien steileren Absinkens der Reaktionsgeschwindigkeit (erst Nachlieferung von inaktiver Oberfläche, dann Abreaktion des letzten Adsorbats).

Tabelle 6. Diisopropylätherzerfall. Abreaktion geringer Belegungen an 10 g Kontakt. Wahre Reaktionsordnung. Vorletztes und letztes Stadium der Zersetzung im Einzelversuch. Temperatur 144° C.

Versuchs-Nr. (der Fig. 6 und 10)	Exponent m	
	Vorletztes Stadium	Letztes Stadium
1	—	3·6
2	1·9	3·0
3	1·8	2·5
4	2·2	4·2
5	1·6	—
6	1·1	3·2

Bei sehr kleinen Belegungen (Kurve 1 und 2) schienen Nachlieferungsvorgänge überhaupt keine Rolle zu spielen, da ja praktisch die ganze Äthermenge gleich bei Versuchsbeginn an wirksame Stellen gelangte.

Eine Übersicht über die gefundenen Reaktionsordnungen der beiden letzten Kurvenabschnitte gibt Tabelle 6.

Das letzte Stadium, die „Abreaktion", verlief im Mittel bei allen Versuchen nach dritter Ordnung, sowohl bei Methode I als auch bei Methode II.

[1]) Vgl. S. 45.

3. Temperaturabhängigkeit.

Die Aktivierungswärme E wurde nach VAN 'T HOFF-ARRHENIUS aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Die Versuche verliefen im einzelnen genau wie bisher besprochen. Zur Feststellung des Temperaturkoeffizienten mussten Messreihen bei konstantem Anfangsdruck unter Variation der Kontakttemperatur ausgeführt werden. Zur Berechnung von E wurden in Fig. 11 die Logarithmen der Zeiten gleichen Umsatzes gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Die E-Werte, die sich aus der Neigung der Geraden ergaben, sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Jede heterogene Katalyse setzt sich aus mehreren aufeinanderfolgenden Elementarprozessen zusammen[1]) (neben der chemischen Reaktion vor allem aus Transportvorgängen wie Diffusion, Adsorption, Adlineation[2]) und Desorption), deren einzelne Geschwindigkeiten von sehr verschiedener Grössenordnung sein können. Die Bruttogeschwindigkeit, die beobachtet wird, ist nur durch den langsamsten Prozess bedingt und mit dessen eigener Geschwindigkeit identisch.

Es musste festgestellt werden, welcher Teilvorgang als der langsamste gemessen wurde. Da bei Änderung der Pumpgeschwindigkeit der Zirkulationspumpe unter sonst gleichen Bedingungen konstante Werte für die Zerfallsgeschwindigkeit erhalten wurden, ausserdem die Adsorption des Substrats bei Versuchsbeginn unmessbar schnell verlief, schien ein Einfluss von Diffusionsvorgängen im Gasraum ausgeschaltet. Es konnte ausserdem angenommen werden, dass die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes, also die Adsorption der

Tabelle 7. Aktivierungswärmen in kcal pro Mol.
Versuche mit 0·5 und 0·8 g Katalysator (Methode I).

Katalysator-einwaage g	Äther	Gehemmte Reaktion	Ungehemmte Reaktion
0·5	Diäthyläther	31·2	32·3
	Dinormalpropyläther	25·9	26·0
	Diisopropyläther		
	Stufe 1	—	13·3
	Stufe 2	26·2	26·0
0·8	Stufe 2	—	25·8

[1]) Vgl. z. B. W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. **35**, 278. 1929.
[2]) G. M. SCHWAB und E. PIETSCH, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 385. 1929.

Ausgangsstoffe und Desorption der Endstoffe, mit einer Geschwindigkeit höherer Grössenordnung als der chemische Umsatz vor sich geht[1]). Dass Adlineationsvorgänge gemessen wurden, war unwahrscheinlich; denn man darf annehmen, dass derartige zweidimensionale Diffusionsvorgänge analog den normalen dreidimensionalen Diffusionsprozessen kleine Temperaturkoeffizienten haben und nach erster Ordnung verlaufen. Die gefundenen Temperaturkoeffizienten waren aber gross und die Reaktionsordnung von Eins verschieden. Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie waren also in der Hauptsache der chemischen Zersetzungsreaktion zuzuordnen[2]).

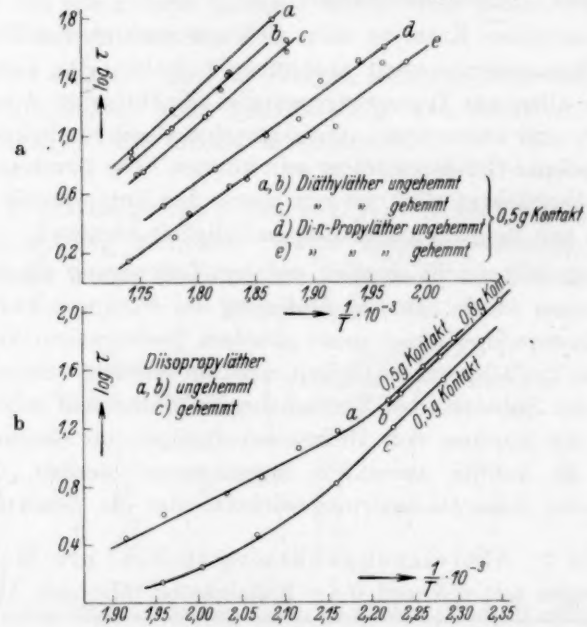


Fig. 11a und b. Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit.

Gehemmte und ungehemmte Reaktion ergaben innerhalb der Versuchsfehler bei allen drei untersuchten Äthern jeweils denselben *E*-Wert.

[1]) G. M. Schwab, Katalyse vom Standpunkt der chemischen Kinetik. Berlin 1931, S. 155. [2]) Dass thermische Effekte von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen die gemessene Geschwindigkeit und Aktivierungswärme trotzdem beeinflussten, war nicht ausgeschlossen; aber nur als Beitrag, nicht als allein gemessener Vorgang.

Für Diäthyl- und Dinormalpropyläther wurden im $\frac{1}{T}\ln\tau$-Diagramm für die Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit Gerade gefunden (Fig. 11). Innerhalb des untersuchten Temperaturbereiches war ein einziger Vorgang geschwindigkeitsbestimmend.

Der Zerfall von Diisopropyläther ergab im $\frac{1}{T}\ln\tau$-Diagramm geknickte, also aus der Superposition zweier Geraden entstandene Kurven. Hier lag eine zusammengesetzte Reaktion vor, und zwar war bei dieser Gestalt der Kurve mit einer Stufenreaktion zu rechnen[1]). Es wurde folgender Reaktionsmechanismus angenommen:

$$C_3H_7OC_3H_7 \longrightarrow C_3H_7OH + C_3H_6. \qquad (11)$$

$$C_3H_7OH \longrightarrow C_3H_6 + H_2O. \qquad (12)$$

Dieser Verlauf war deshalb am wahrscheinlichsten, weil von verschiedenen Autoren bei tieferen Temperaturen unter Verwendung ähnlicher gleichfalls dehydratisierend wirkender Kontakte aus Äthern neben Olefin und Wasser auch Alkohol erhalten wurde[2]).

Es bleibt noch zu diskutieren, welcher für E gefundene Wert der ersten Teilreaktion und welcher der zweiten zuzuordnen war.

Für die zweite Reaktionsstufe, den Alkoholzerfall [Gleichung (12)], musste die wahre Aktivierungswärme gefunden werden. Denn da der bei der Ätherspaltung entstehende Alkohol auf der Kontaktoberfläche, also im adsorbierten Zustand, gebildet wurde und in derselben Phasengrenzfläche weiter zerfiel, kam für den Temperaturkoeffizienten als einziger Vorgang die chemische Zersetzung im adsorbierten Zustand in Frage, wenn man von einem Einfluss der Desorption von Reaktionsprodukten absieht.

Die Spaltung von Isopropylalkohol an demselben Kontaktmaterial wie in vorliegender Arbeit ergab nach H. Dohse und W. Kälberer[3]) eine wahre Aktivierungswärme von 26 kcal pro Mol. In guter Übereinstimmung damit stehen die in Tabelle 7 unter Diisopropyläther mitgeteilten Werte von 26·2 und 26·0 bzw. 25·8 kcal, die aus

[1]) H. Dohse, Z. physikal. Ch. (B) 8, 164. 1930. Norrish und Rideal, J. chem. soc. London 128, 696. 1928. Drucker-Proskauer, Physikal.-chem. Taschenbuch II, S. 238. [2]) Vgl. S. 33. Eine freiwillige Alkoholbildung direkt aus Olefin und Wasser dürfte ausgeschlossen sein, und ist jedenfalls trotz zahlreicher Versuche noch nie beobachtet worden. Deshalb konnte der Alkohol nur nach der angenommenen Gleichung (11) aus dem Äther entstanden sein. [3]) H. Dohse und W. Kälberer, loc. cit.

den im Gebiet tieferer Temperaturen gefundenen Temperaturkoeffizienten der Diisopropylätherzersetzung berechnet wurden.

Da innerhalb der Fehlergrenzen Übereinstimmung zwischen gehemmter und ungehemmter Reaktion bestand, konnten thermische Effekte der Desorption des Wassers in diesen E-Werten nicht enthalten sein. Thermische Effekte der Desorption des Propylens spielten wohl keine Rolle.

Daraufhin war anzunehmen, dass der gemessene Wert von 26 kcal pro Mol die wahre Aktivierungswärme der zweiten Stufe der Reaktion, nämlich der Alkoholzersetzung [Gleichung (12)] darstellte.

Der flachere Abschnitt der Diagramme war dann der ersten Teilreaktion, dem Zerfall des Äthers in Alkohol und Olefin, zuzuordnen. Die scheinbare Aktivierungswärme betrug ungefähr 13 kcal pro Mol. Dieser E-Wert konnte eine Bruttogrösse sein, die einen Beitrag von Temperatureffekten von Adsorptionsvorgängen enthielt.

Die zweite Reaktionsstufe des Zerfalls von Diisopropyläther und von Dinormalpropyläther ergaben denselben E-Wert von 26 kcal pro Mol; für Diäthyläther, das nächstkleinere Homologe, wurde ein um etwa 5 bis 6 kcal grösserer E-Wert gefunden.

Mit Methode II (Abreaktion kleinerer Belegungen) wurden in zwei Versuchsreihen mit 10 und 20 g Kontakt nur gekrümmte Kurven gefunden, so dass keine Aktivierungswärmen berechnet werden konnten.

Zusammenfassung.

Die Kinetik des Zerfalls von Diäthyl-, Dinormalpropyl- und Diisopropylätherdampf an Bauxit in Olefin und Wasser wurde in einer Kreislaufapparatur bei höherer und geringerer Belegungsdichte studiert.

Bei höherer Belegungsdichte wirkte das im Verlauf der Reaktion entstehende Wasser hemmend. Durch Bariumoxyd konnte die Hemmung beseitigt werden. Bei kleinerer Belegungsdichte wurde der ganze Äthervorrat bei Beginn adsorbiert. Im Verlauf der Reaktion entstehendes Wasser blieb am Kontakt, Olefin wurde desorbiert.

Es wurden Beziehungen zwischen Ätheradsorption und Reaktionskinetik diskutiert. Durch logarithmische Auswertung der Zerfallskurven wurden verschiedene Stadien der einzelnen Reaktion festgestellt und die Reaktionsordnung bestimmt. Bei höheren Belegungsdichten verlief die ungehemmte Reaktion in drei Stadien:

1. Kurze Adsorptionsperiode.

2. Hauptabschnitt. Nachlieferung des verbrauchten Äthers aus dem Gasraum. Reaktionsordnung: 0·35.

3. Abreaktion des letzten Adsorbats. Reaktionsordnung: 3.

Bei kleineren Belegungsdichten wurden vier Stadien verschiedenen Verlaufes festgestellt:

1. Adsorptionsperiode.

2. Nachlieferung aus dem Gasraum. Reaktionsordnung: 0.

3. Nachlieferung aus der inaktiven Oberfläche. Reaktionsordnung: 1 bis 2.

4. Abreaktion des letzten aktivierten Adsorbats. Reaktionsordnung: 3.

Es wurden kinetische Gleichungen für verschiedene Stadien angegeben.

Die Zahl der aktiven Stellen lag ungefähr zwischen $2 \cdot 10^{19}$ und $1 \cdot 10^{20}$ für 1 g Kontakt ($T = 144°$ bis 289° C).

Die Aktivierungswärme betrug für Diäthyläther 31 kcal pro Mol, für Dinormalpropyläther 26 kcal pro Mol.

Diisopropyläther zerfiel in zwei Stufen:

1. $C_3H_7OC_3H_7 \rightarrow C_3H_7OH + C_3H_6$ Aktivierungswärme: 13 kcal pro Mol.
2. $C_3H_7OH \rightarrow C_3H_6 + H_2O$ Aktivierungswärme: 26 kcal pro Mol.

Der Wert von 26 kcal ist die wahre Aktivierungswärme der in der Phasengrenzfläche verlaufenden chemischen Elementarreaktion des Zerfalls von Isopropylalkohol.

Gehemmte und ungehemmte Reaktion ergaben bei allen drei Äthern dieselben E-Werte.

Herrn Prof. Dr. H. Mark bin ich für die Anregung und fördernde Unterstützung der Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet, ebenso dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. G. Bredig, für sein wohlwollendes Interesse. Für wertvolle Ratschläge möchte ich auch Herrn Dr. H. Dohse bestens danken.

Eine statistische Ableitung der Adsorptionsisotherme binärer Gasgemische[1]).

Von

G. Damköhler.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 23. 6. 33.)

Es wird die Adsorptionsisotherme binärer Gasgemische für den Fall der monomolekularen Bedeckung einer homogenen Oberfläche nach der GIBBSschen Methode statistisch abgeleitet. Die Temperaturabhängigkeit der in der Isotherme auftretenden Koeffizienten ergibt sich aus deren Beziehung zu den Zustandsummen der Teilchen in der Gas- bzw. adsorbierten Phase. An Hand der abgeleiteten Isotherme werden Konzentrations-, Druck- und Temperaturabhängigkeit des genannten Falles der Gemischadsorption diskutiert.

Einleitung. Der einzige Fall der Adsorption von Gemischen mehrerer Gase, der sich unter Vernachlässigung der intermolekularen Kräfte in der Adsorptionsschicht zur Zeit exakter behandeln lässt, ist der der Adsorption in monomolekularer Schicht. Für ihn gilt, sofern man sich auf eine homogene Oberfläche beschränkt, eine Adsorptionsisotherme vom Typus der LANGMUIRschen. Über die Temperaturabhängigkeit der in dieser Isotherme auftretenden Koeffizienten vermögen von den bestehenden Ableitungen nur die statistischen Auskunft zu geben. Für reine Gase sind solche bisher mehrfach gegeben worden[2]), für Gasgemische existiert ein formaler Ansatz[3]). Die genannten statistischen Ableitungen besitzen zwei Mängel: Der erste ist theoretischer Art; es wird fast ausschliesslich der BOLTZMANNsche e-Satz verwandt, und zwar in einer Weise, die, worauf schon E. HÜCKEL[4])

[1]) Anlass zu vorliegender Arbeit bildete eine experimentelle Untersuchung der Adsorption von N_2—Ar-Gemischen, über die in der nachfolgenden Arbeit berichtet werden wird. [2]) S. C. KAR, Physikal. Z. **26**, 615. 1925. TH. SEXL, Z. Physik **48**, 607. 1928. E. HÜCKEL, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig 1928, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., S. 157ff. K. KAR und A. GANGULI, Physikal. Z. **30**, 918. 1929. M. DUNKEL und H. MARK, Monatsh. Ch. **53/54**, 764. 1929. K. F. HERZFELD, J. Am. chem. Soc. **51**, 2608. 1929. [3]) E. HÜCKEL, loc. cit., S. 218ff. [4]) E. HÜCKEL, loc. cit., S. 159ff.

hingewiesen hat, erst einer genaueren Begründung bedürfte; in etwas anderer Weise kann man nämlich unter denselben Voraussetzungen mit dem e-Satz auch zu einer Isotherme gelangen, deren Form von der LANGMUIRschen abweicht. Der zweite Mangel macht sich bei der praktischen Anwendung der Isotherme bemerkbar, insbesondere bei der Abschätzung der Abstufung von Adsorptionspotentialen verschiedener Gase aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption, sofern die Differenz der Adsorptionspotentiale kommensurabel wird mit RT (siehe unten). Die statistische Rechnung ist nämlich nie allgemein genug durchgeführt worden, d. h. frei von speziellen Modellvorstellungen über die Bewegungen der Teilchen in der adsorbierten Phase bzw. Gasphase, so dass der allgemeine funktionelle Zusammenhang der in der Isotherme auftretenden Koeffizienten mit der Temperatur nicht ohne weiteres ersichtlich ist.

Aus diesen Gründen sei nachstehend für die LANGMUIRsche Adsorptionsisotherme binärer Gasgemische eine statistische Ableitung gegeben, die von den genannten Mängeln frei ist. Es ergibt sich ein einfacher Zusammenhang der in der Isotherme auftretenden Koeffizienten mit den Zustandsummen der Teilchen in der adsorbierten Phase bzw. Gasphase. An Hand der gewonnenen Ergebnisse werden die Konzentrations-, Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gemischadsorption im Gültigkeitsbereich der abgeleiteten Isotherme diskutiert.

Voraussetzungen und Prinzip der Ableitung. Wir betrachten die Adsorption eines binären Gasgemisches der Komponenten 1 und 2 an einer homogenen Oberfläche, die für die einzelne Komponente überall das gleiche Adsorptionspotential besitzt. Der Flächenbedarf jeder Komponente sei verschieden. Über die Bewegungsarten der Teilchen in der adsorbierten Phase bzw. Gasphase seien keine speziellen Annahmen gemacht.

Wir berechnen zunächst die freie Energie der Gasphase F (die der Gasphase entsprechenden Grössen seien nachstehend durch Überstreichen gekennzeichnet), dann die Freie Energie der adsorbierten Phase F und benutzen schliesslich die Gleichgewichtsbedingung $\delta F + \delta \bar{F} = 0$. Bei der Berechnung der freien Energien schliessen wir uns an das von J. W. GIBBS ausgebildete Verfahren an[1]).

[1]) J. W. GIBBS, Elementary Principles in Statistical Mechanics, New Haven, 1902; deutsch von E. ZERMELO. J. A. Barth, Leipzig 1905. Siehe auch M. PLANCK, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. J. A. Barth, Leipzig 1921, §§ 180ff.

Freie Energie der Gasphase. Das gesamte Gasvolumen sei in n Einzelvolumina aufgeteilt. Jedes derselben enthalte $\bar{N}_1$ Moleküle der Art 1 und $\bar{N}_2$ Moleküle der Art 2. Die freie Energie des Gesamtvolumens sei $\bar{\mathfrak{F}}$, die eines Einzelvolumens sei im Mittel $\bar{F}$. Dann gilt, wenn $\bar{\varepsilon}_i$ die Energie des Einzelvolumens im Zustand i bezeichnet,

$$\bar{\mathfrak{F}} = n\bar{F} = -nkT \ln \left\{ \sum^{i} e^{-\frac{\bar{\varepsilon}_i}{kT}} \right\}, \tag{1}$$

wobei über alle unterscheidbaren Mikrozustände i zu summieren ist. Die Energie $\bar{\varepsilon}_i$ setzt sich additiv aus den Energien der einzelnen $\bar{\nu}_1$ bzw. $\bar{\nu}_2$ Moleküle zusammen:

$$\bar{\varepsilon}_i = \sum_{\bar{\nu}_1=1}^{\bar{\nu}_1=\bar{N}_1} \bar{\varepsilon}_{i\bar{\nu}_1} + \sum_{\bar{\nu}_2=1}^{\bar{\nu}_2=\bar{N}_2} \bar{\varepsilon}_{i\bar{\nu}_2}. \tag{2}$$

Damit folgt

$$\left.\begin{aligned} \sum^{i} e^{-\frac{\bar{\varepsilon}_i}{kT}} &= \sum^{i} \prod^{\bar{\nu}_1} e^{-\frac{\bar{\varepsilon}_{i\bar{\nu}_1}}{kT}} \prod^{\bar{\nu}_2} e^{-\frac{\bar{\varepsilon}_{i\bar{\nu}_2}}{kT}} \\ &= \left(\sum^{j} e^{-\frac{\bar{\varepsilon}_{j_1}}{kT}} \right)^{\bar{N}_1} \cdot \left(\sum^{j} e^{-\frac{\bar{\varepsilon}_{j_2}}{kT}} \right)^{\bar{N}_2} \cdot \frac{1}{\bar{N}_1!} \cdot \frac{1}{\bar{N}_2!} \\ &= \left(\sum\nolimits_1 \right)^{\bar{N}_1} \cdot \left(\sum\nolimits_2 \right)^{\bar{N}_2} \cdot \frac{1}{\bar{N}_1!} \cdot \frac{1}{\bar{N}_2!} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

$\bar{\varepsilon}_{j_1}$ bzw. $\bar{\varepsilon}_{j_2}$ = Energie eines einzelnen Moleküls 1 bzw. 2 im Zustand j. In $\sum_1$ bzw. $\sum_2$ ist über alle unterscheidbaren Zustände j eines Moleküls zu summieren. Der Faktor $\frac{1}{\bar{N}_1!}$ rührt daher, dass in $(\sum_1)^{\bar{N}_1}$ jeder unterscheidbare Mikrozustand $\bar{N}_1$!-mal vorhanden ist, während er in der Zustandsumme nur einfach gezählt werden darf. Für die freie Energie der Gasphase ergibt sich also

$$\bar{F} = -kT \left[\bar{N}_1 \ln \Sigma_1 + \bar{N}_2 \ln \Sigma_2 - \bar{N}_1 (\ln \bar{N}_1 - 1) - \bar{N}_2 (\ln \bar{N}_2 - 1) \right] \tag{4}$$

und

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{N}_1} = -kT \left[\ln \Sigma_1 - \ln \bar{N}_1 \right]. \tag{5}$$

Freie Energie der adsorbierten Phase. Wir denken uns die gesamte Oberfläche des Adsorbens in n Teiloberflächen aufgeteilt mit je Ω Oberflächenbezirken. Auf jeder dieser Teiloberflächen seien N_1 bzw. N_2 Moleküle der Art 1 bzw. 2, von welchen jedes ω_1 bzw. ω_2 Oberflächenbezirke beansprucht. Für die freie Energie F einer Teiloberfläche ergibt sich im Mittel analog zu Gleichung (1), wenn $\mathfrak{F}$ die freie Energie der Gesamtoberfläche bezeichnet,

$$\mathfrak{F} = nF = -nkT \ln \left\{ \sum^{i} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right\}. \tag{6}$$

Entsprechend der Gleichung (2) gilt dabei

$$\varepsilon_i = \sum_{\nu_1=1}^{\nu_1=N_1} \varepsilon_{i\nu_1} + \sum_{\nu_2=1}^{\nu_2=N_2} \varepsilon_{i\nu_2}. \tag{7}$$

Um alle voneinander unterscheidbaren Mikrozustände einer Teiloberfläche zu erhalten, denken wir uns zunächst jedes adsorbierte Teilchen an einer bestimmten Stelle der Oberfläche fixiert (also die Teilchen in bestimmter Weise über die Oberfläche verteilt) und lassen es dort jede mögliche Energiestufe annehmen. Auf diesem Wege erhalten wir eine Zustandsumme $\sum'$, die sich von $\sum = \sum_i^i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ nur durch einen Faktor A unterscheidet, davon herrührend, dass sich die adsorbierten Teilchen in verschiedener Weise über die Oberfläche verteilen können. Also

$$\sum = A \cdot \sum'. \tag{8}$$

Dabei gilt

$$\left.\begin{aligned} \sum' &= \sum_i^i \prod_{\nu_1}^{\nu_1} e^{-\frac{\varepsilon_{i\nu_1}}{kT}} \prod_{\nu_2}^{\nu_2} e^{-\frac{\varepsilon_{i\nu_2}}{kT}} = \left(\sum_j^j e^{-\frac{\varepsilon_{j1}}{kT}}\right)^{N_1} \cdot \left(\sum_j^j e^{-\frac{\varepsilon_{j2}}{kT}}\right)^{N_2} \\ &= (\sum\nolimits_1)^{N_1} \cdot (\sum\nolimits_2)^{N_2}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

ε_{j_1} bzw. ε_{j_2} = Energie des Teilchens 1 bzw. 2 im Zustand j. In $\sum_1$ bzw. $\sum_2$ ist über alle unterscheidbaren Zustände zu summieren, die ein Molekül an der Oberflächenstelle, an der es fixiert gedacht ist, annehmen kann. Der Ausdruck (9) entspricht dem Ausdruck (3) nur mit dem Unterschied, dass in (9) die Faktoren $\frac{1}{N_1!}$ und $\frac{1}{N_2!}$ wegfallen, da die adsorbierten Moleküle durch die Fixierung jedes einzelnen an einer bestimmten Oberflächenstelle unterscheidbar geworden sind, während die Moleküle ein und derselben Art in der Gasphase ununterscheidbar sind: Der räumliche Anteil des einem Molekül zur Verfügung stehenden Phasenraumes fällt im Falle der Gasphase für alle Moleküle zusammen, während im Falle der adsorbierten Phase jedeeinzelne Molekül bei einer solchen gedachten Fixierung einen besonderen, getrennten räumlichen Anteil des Phasenraumes von der Grösse seines Flächenbedarfes ω_1 bzw. ω_2 um den Fixierungspunkt herum besitzt. Vertauscht man also zwei gleichartige Moleküle im Phasenraum, so ändert sich im Falle der Gasphase an dem mikroskopischen Gesamtbild nichts, während in der adsorbierten Phase bei einer solchen Fixierung der einzelnen Moleküle ein neuer unterscheidbarer Mikrozustand geschaffen wird.

Zur Berechnung von A denken wir uns die Ω Oberflächenbezirke der Teiloberfläche in verschiedener Weise von den N_1 und N_2 adsor-

bierten Molekülen besetzt, oder, was auf dasselbe hinauskommt, wir suchen uns alle voneinander unterscheidbaren Verteilungsmöglichkeiten der Ω Oberflächenbezirke auf die N_1 und N_2 adsorbierten Moleküle auf.

Eine exakte Berechnung von A ist möglich, wenn $\omega_1 = \omega_2$. Andernfalls, wenn $\omega_1 \neq \omega_2$, lässt sich im allgemeinen für A kein exakter Wert angeben, sondern nur ein wahrscheinlicher. Dies lässt sich folgendermassen einsehen: Denken wir uns die N_1 bzw. N_2 Teilchen 1 bzw. 2 auf die Ω Oberflächenbezirke beliebig verteilt (eine Kombination von $\frac{\Omega}{\omega_1}$ bzw. $\frac{\Omega}{\omega_2}$ Elementen ohne Wiederholung zur N_1- bzw. N_2ten Klasse), so bleiben für die anderen N_2 bzw. N_1 Teilchen 2 bzw. 1 nur noch $\Omega - \omega_1 N_1$ bzw. $\Omega - \omega_2 N_2$ Oberflächenbezirke zur Verfügung. Diese können aber unter Umständen nicht alle für die Adsorption der Teilchen 2 bzw. 1 ausgenutzt werden, da ein Teilchen 2 bzw. 1 mindestens ω_2 bzw. ω_1 nebeneinanderliegende Oberflächenbezirke benötigt. Wegen der Willkürlichkeit der Verteilung der N_1 bzw. N_2 Teilchen ist jedoch nicht ein Nebeneinanderliegen von jeweils ω_2 bzw. ω_1 restlichen Oberflächenbezirken gewährleistet. Nehmen wir dennoch an, dass die restlichen $\Omega - \omega_1 N_1$ bzw. $\Omega - \omega_2 N_2$ Oberflächenbezirke vollständig für die Adsorption der N_2 bzw. N_1 Teilchen ausgenutzt werden (eine Kombination von $\frac{\Omega - \omega_1 N_1}{\omega_2}$ bzw. $\frac{\Omega - \omega_2 N_2}{\omega_1}$-Elementen ohne Wiederholung zur N_2- bzw. N_1ten Klasse), so erhält man zwei verschiedene A-Werte A_1 und A_2. Der wahrscheinlichste A-Wert dürfte zwischen A_1 und A_2 liegen, und zwar dürfte er eher dem geometrischen wie dem arithmetischen Mittel entsprechen, da ersteres das kleinere ist. Im folgenden sei mit dem geometrischen Mittel gerechnet: $A = \sqrt{A_1 A_2}$. Für den Fall $\omega_1 = \omega_2$ kann man von vornherein die Grösse der einzelnen Oberflächenbezirke so wählen, dass $\omega_1 = \omega_2 = 1$ wird; verteilt man dann die eine Molekülart willkürlich auf die gesamte Teiloberfläche, so kann die restliche Teiloberfläche stets vollständig von der anderen Molekülart ausgenutzt werden. Es ergibt sich nun

$$A_1 = \frac{\left(\frac{\Omega}{\omega_1}\right)!}{N_1!\left(\frac{\Omega}{\omega_1} - N_1\right)!} \cdot \frac{\left(\frac{\Omega - \omega_1 N_1}{\omega_2}\right)!}{N_2!\left(\frac{\Omega - \omega_1 N_1 - \omega_2 N_2}{\omega_2}\right)!} \tag{10}$$

und

$$A_2 = \frac{\left(\frac{\Omega}{\omega_2}\right)!}{N_2!\left(\frac{\Omega}{\omega_2} - N_2\right)!} \cdot \frac{\left(\frac{\Omega - \omega_2 N_2}{\omega_1}\right)!}{N_1!\left(\frac{\Omega - \omega_1 N_1 - \omega_2 N_2}{\omega_1}\right)!} \tag{11}$$

also

$$\begin{aligned}\ln A = \frac{1}{2}[\ln A_1 + \ln A_2] = \frac{1}{2}\Bigg\{&\frac{\Omega}{\omega_1}\left[\ln\frac{\Omega}{\omega_1} - 1\right] + \frac{\Omega - \omega_1 N_1}{\omega_2}\left[\ln\frac{\Omega - \omega_1 N_1}{\omega_2} - 1\right] \\ &- \frac{\Omega - \omega_1 N_1}{\omega_1}\left[\ln\frac{\Omega - \omega_1 N_1}{\omega_1} - 1\right] - \frac{\Omega - \omega_1 N_1 - \omega_2 N_2}{\omega_2}\left[\ln\frac{\Omega - \omega_1 N_1 - \omega_2 N_2}{\omega_2} - 1\right]\Bigg\} \\ + \frac{1}{2}\Bigg\{&\frac{\Omega}{\omega_2}\left[\ln\frac{\Omega}{\omega_2} - 1\right] + \frac{\Omega - \omega_2 N_2}{\omega_1}\left[\ln\frac{\Omega - \omega_2 N_2}{\omega_1} - 1\right] \\ &- \frac{\Omega - \omega_2 N_2}{\omega_2}\left[\ln\frac{\Omega - \omega_2 N_2}{\omega_2} - 1\right] - \frac{\Omega - \omega_1 N_1 - \omega_2 N_2}{\omega_1}\left[\ln\frac{\Omega - \omega_1 N_1 - \omega_2 N_2}{\omega_1} - 1\right]\Bigg\} \\ - N_1[\ln N_1 - 1] - N_2[\ln N_2 - 1].&\end{aligned} \tag{12}$$

Mit der Beziehung $\frac{\partial}{\partial N}\{(\alpha+\beta N)[\ln(\alpha+\beta N)-1]=\beta\ln(\alpha+\beta N)\}$ ergibt sich

$$\frac{\partial \ln A}{\partial N_1}=\frac{1}{2}\left\{-\frac{\omega_1}{\omega_2}\ln\frac{\Omega-\omega_1 N_1}{\omega_1}+\ln\frac{\Omega-\omega_1 N_1}{\omega_1}+\frac{\omega_1}{\omega_2}\ln\frac{\Omega-\omega_1 N_1-\omega_2 N_2}{\omega_2}+\ln\frac{\Omega-\omega_1 N_1-\omega_2 N_2}{\omega_1}-\ln N_1\right\} \tag{13}$$

$$\frac{\partial \ln A}{\partial N_1}=\frac{1}{2}\left\{\left(1-\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)\ln[\Omega-\omega_1 N_1]+\left(1+\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)\ln[\Omega-\omega_1 N_1-\omega_2 N_2]\right\}-\ln[\omega_1 N_1]+\frac{1}{2}\left\{-\left(1-\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)\ln[\Omega-\omega_1 N_1-\omega_2 N_2]+\left(1-\frac{\omega_1}{\omega_2}\right)\ln[\Omega-\omega_1 N_1-\omega_2 N_2]\right\}. \tag{14}$$

Auf der rechten Seite von (14) kann man bei nicht allzugrosser Oberflächenbedeckung die ersten beiden untereinanderstehenden Ausdrücke kürzen, woraus folgt

$$\frac{\partial \ln A}{\partial N_1}=\ln\frac{\Omega-\omega_1 N_1-\omega_2 N_2}{\omega_1 N_1}\quad\text{und entsprechend}\quad\frac{\partial \ln A}{\partial N_2}=\ln\frac{\Omega-\omega_1 N_1-\omega_2 N_2}{\omega_2 N_2}. \tag{15}$$

Aus (6), (8), (9), (15) folgt

$$\frac{\partial F}{\partial N_1}=-kT\left\{\ln\Sigma_1+\ln\frac{\Omega-\omega_1 N_1-\omega_2 N_2}{\omega_1 N_1}\right\}. \tag{16}$$

Die Gleichgewichtsbedingung $\partial\bar{F}+\partial F=0$ ergibt

$$\frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{N}_1}=\frac{\partial F}{\partial N_1}\quad\text{und}\quad\frac{\partial \bar{F}}{\partial \bar{N}_2}=\frac{\partial F}{\partial N_2},$$

woraus unter Benutzung von (5) und (16) schliesslich

$$N_1=\frac{\frac{\Omega}{\omega_1}\frac{\Sigma_1}{\bar{\Sigma}_1}\bar{N}_1}{1+\frac{\Sigma_1}{\bar{\Sigma}_1}\bar{N}_1+\frac{\Sigma_2}{\bar{\Sigma}_2}\bar{N}_2} \tag{17}$$

folgt. Bezeichnet man den Energieunterschied eines adsorbierten, ruhenden, sich im Grundzustand befindenden Teilchens gegenüber einem gasförmigen, ruhenden, sich im Grundzustand befindenden Teilchen mit $-\frac{Q}{N}$ (Q = Adsorptionspotential pro Mol), so folgt

$$\Sigma_1=e^{\frac{Q_1}{RT}}\Sigma_1^*\quad\text{bzw.}\quad\Sigma_2=e^{\frac{Q_2}{RT}}\Sigma_2^*. \tag{18}$$

Dabei ist in Σ_1^* bzw. Σ_2^* über alle möglichen, unterscheidbaren Zustände eines adsorbierten Teilchens zu summieren, wobei jetzt einem ruhenden, sich im Grundzustand befindenden Teilchen die Energie Null zukommt.

Damit ergibt sich für die Adsorptionsisotherme eines binären Gasgemisches bei monomolekularer Bedeckung einer homogenen Oberfläche

$$N_1=\frac{\frac{\Omega}{\omega_1}\cdot\frac{\Sigma_1^*}{\bar{\Sigma}_1}e^{\frac{Q_1}{RT}}\cdot\bar{N}_1}{1+\frac{\Sigma_1^*}{\bar{\Sigma}_1}e^{\frac{Q_1}{RT}}\bar{N}_1+\frac{\Sigma_2^*}{\bar{\Sigma}_2}e^{\frac{Q_2}{RT}}\bar{N}_2} \tag{19}$$

mit der Bedeutung: N_1 bzw. N_2 = Zahl der adsorbierten Teilchen, N_1 bzw. N_2 = Zahl der Teilchen in der Gasphase, Q_1 bzw. Q_2 = Adsorptionspotential/Mol, Ω = Zahl der Oberflächenbezirke am Adsorbens, ω_1 bzw. ω_2 = Oberflächenbedarf eines Teilchens (ausgedrückt in Oberflächenbezirken), $\sum_1^*$ bzw. $\sum_2^*$ = Zustandsumme in der adsorbierten Phase, $\sum_1$ bzw. $\sum_2$ = Zustandsumme in der Gasphase.

Temperaturabhängigkeit der $\frac{\sum^*}{\sum}$-Werte. Da für ein Teilchen die Energien der verschiedenen Bewegungstypen wie Translation, Rotation, Oszillation usw. wenigstens in erster Näherung voneinander unabhängig sind, d. h.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{Transl}} + \varepsilon_{\text{Rot}} + \varepsilon_{\text{Osz}} + \cdots, \tag{20}$$

so kann man schreiben

$$\frac{\sum^*}{\sum} \approx \frac{(\sum^*_{\text{Transl}})\,(\sum^*_{\text{Rot}})\,(\sum^*_{\text{Osz}}) \cdots}{(\sum_{\text{Transl}})\,(\sum_{\text{Rot}})\,(\sum_{\text{Osz}}) \cdots}. \tag{21}$$

Für spezielle Modellbewegungen der Teilchen in der adsorbierten Phase sowie der Gasphase lässt sich die rechte Seite von Gleichung (21) und damit $\frac{\sum^*}{\sum}$ berechnen, und zwar sowohl klassisch als auch quantentheoretisch. Obwohl die quantentheoretische Berechnung die strengere ist, sollen nachstehend doch nur die auf klassischem Wege berechneten Zustandsummen zusammengestellt werden; denn bei der Quotientbildung $\frac{\sum^*}{\sum}$ bzw. $\frac{\sum_1^* \sum_2}{\sum_1 \sum_2^*}$ (siehe unten) kann man einerseits eine teilweise Kompensation der Abweichungen der klassischen Werte von den quantentheoretischen erwarten, so dass vielfach die klassische Berechnung genügen dürfte, andererseits besitzen die klassischen Ausdrücke für die Zustandsummen für den praktischen Gebrauch eine geeignetere Form als die quantentheoretischen.

Es seien folgende Fälle unterschieden:

Translation (eindimensional):

$$\sum_{\text{Trans}} = \frac{1}{h}\int_0^l dx \int_{-\infty}^{+\infty} m\,d\dot{x}\; e^{-\frac{m\dot{x}^2}{2kT}} = \frac{l\sqrt{2\pi mkT}}{h}\,^{1}). \tag{22}$$

Rotation:

$$\sum_{\text{Rot}} = \frac{1}{h^2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\vartheta \int_{-\infty}^{+\infty} J\sin^2\vartheta\, d\dot{\varphi} \int_{-\infty}^{+\infty} J\, d\dot{\vartheta}\; e^{-\frac{J(\dot{\vartheta}^2+\sin^2\vartheta\,\dot{\varphi}^2)}{2kT}} = \frac{8\pi^2 JkT}{h^2}\,^{1}). \tag{23}$$

---

1) Müller-Pouillet, Wärmelehre II. K. F. Herzfeld, 1925, S. 151, 187, 189.

Lineare harmonische Oszillation:

$$\sum_{\text{Osz}} = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} m\, d\dot{x}\, e^{-\frac{m(\dot{x}^2+\omega^2 x^2)}{2kT}} = \frac{2\pi kT}{h\omega}\ ^{1}). \tag{24}$$

Rotationsschwingung: Wir denken uns die Bewegung eines sphärischen Pendels mit kleinem Ausschlag: φ = Azimut, ϑ = Elongationswinkel zwischen den festen Grenzen O und Θ:

$$\sum_{R\text{-Schw}} = \frac{1}{h^2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\Theta} d\vartheta \int_{-\infty}^{+\infty} J \sin^2\vartheta\, d\dot{\varphi} \int_{-\infty}^{+\infty} J\, d\dot{\vartheta}\, e^{-\frac{J(\dot{\vartheta}^2+\sin^2\vartheta\,\dot{\varphi}^2+\omega^2\vartheta^2)}{2kT}}$$

$$= \frac{2\pi J^2}{h^2}\int_0^{\Theta} d\vartheta \sin^2\vartheta \sqrt{\frac{\pi\cdot 2kT}{J}}\cdot\sqrt{\frac{\pi\cdot 2kT}{J\sin^2\vartheta}}\, e^{-\frac{J\omega^2\vartheta^2}{2kT}}$$

$$\approx \frac{4\pi^2 J^2 kT}{h^2 J}\int_0^{\Theta} \vartheta\, e^{-\frac{J\omega^2\vartheta^2}{2kT}}\, d\vartheta = \frac{4\pi^2 JkT}{h^2}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{2kT}{J\omega^2}\left[1 - e^{-\frac{J\omega^2\Theta^2}{2kT}}\right].$$

Man erhält zwei Grenzfälle:

$$\text{grosses } \omega: \quad \sum_{R\text{-Schw}} = \frac{4\pi^2 k^2 T^2}{h^2\omega^2} \tag{25a}$$

$$\text{kleines } \omega: \quad \sum_{R\text{-Schw}} = \frac{2\pi^2 J\Theta^2 kT}{h^2}. \tag{25b}$$

Die Temperaturabhängigkeit der klassisch berechneten Zustandssummen ist also eine Potenz von T: $\sum \sim T^n$; dabei gilt für

Translation (eindimensional)	$n = \frac{1}{2}$
Rotation	$n = 1$
Lineare harmonische Oszillation . . .	$n = 1$
Rotationsschwingung	$1 \leqslant n \leqslant 2$.

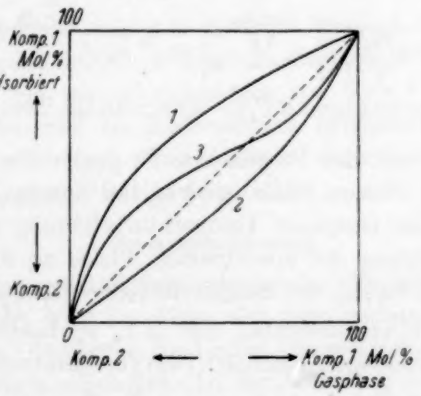


Fig. 1. Typen der Adsorption binärer Gasgemische.

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 64.

Diskussion der abgeleiteten Adsorptionsisotherme. Konzentrationsabhängigkeit. Wir stellen die Zusammensetzung der adsorbierten Phase als Funktion der Zusammensetzung der Gasphase dar: Fig. 1. Im Falle der monomolekularen Bedeckung einer homogenen Oberfläche sind nur Kurven vom Typus 1 und 2 möglich, d. h. im gesamten Konzentrationsgebiet wird die eine Komponente in eindeutiger Weise bevorzugt adsorbiert. Aus Gleichung (19) ergibt sich nämlich mit der Abkürzung

$$N_1 = \frac{a_1 \bar{N}_1}{1 + b_1 \bar{N}_1 + b_2 \bar{N}_2}.$$

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2} = \frac{a_1 \bar{N}_1}{a_1 \bar{N}_1 + a_2 \bar{N}_2} = \frac{a_1 \dfrac{\bar{N}_1}{\bar{N}_1 + \bar{N}_2}}{a_2 + (a_1 - a_2) \dfrac{\bar{N}_1}{\bar{N}_1 + \bar{N}_2}}. \tag{26}$$

Kurven vom Typus 3 in Fig. 1, wie sie experimentell öfter gefunden werden, weisen entweder auf monomolekulare Bedeckung einer heterogenen Oberfläche oder auf polymolekulare Bedeckung hin.

Druckabhängigkeit. Aus Gleichung (26) entnimmt man, dass die Zusammensetzung der adsorbierten Phase bei konstant gehaltener Zusammensetzung der Gasphase vom Druck unabhängig ist. Es dürfen sich also im Falle der monomolekularen Bedeckung einer homogenen Oberfläche die Kurven 1 und 2 in Fig. 1 bei Druckänderung in keiner Weise verschieben.

Temperaturabhängigkeit. Wir betrachten den Ausdruck

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\omega_2 \Sigma_1^* \bar{\Sigma}_2}{\omega_1 \bar{\Sigma}_1 \Sigma_2^*} e^{\frac{Q_1 - Q_2}{RT}} \frac{\bar{N}_1}{\bar{N}_2} = \frac{\omega_2}{\omega_1} \Sigma_{1,2} e^{\frac{Q_1 - Q_2}{RT}} \frac{\bar{N}_1}{\bar{N}_2}. \tag{27}$$

Ist $|Q_1 - Q_2|$ gross gegen RT, so kann man die Temperaturabhängigkeit von $\sum_{1,2}$ (weil eine Potenz von T) gegen die von $e^{\frac{Q_1 - Q_2}{RT}}$ vernachlässigen. In diesem Falle bewirkt bei konstant gehaltener Zusammensetzung der Gasphase Temperaturerhöhung eine Annäherung der Zusammensetzung der adsorbierten Phase an die der Gasphase, d. h. eine Verminderung der Selektivität der Adsorption.

Ist $|Q_1 - Q_2|$ kommensurabel mit RT, so lassen sich keine allgemein gültigen Aussagen machen: Die Temperaturabhängigkeit von $\sum_{1,2}$ kann nicht mehr gegen die von $e^{\frac{Q_1 - Q_2}{RT}}$ vernachlässigt werden. Dieser Umstand ist insbesondere zu beachten bei der Bestimmung

der Abstufung von Adsorptionspotentialen verschiedener Gase aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption.

Ein derartiges Beispiel bildet die Adsorption von Stickstoff—Argongemischen, wofür nachstehend eine Abschätzung der Temperaturabhängigkeit von

$$\sum_{N_2, Ar} = \frac{\Sigma^*_{N_2} \overline{\Sigma}_{Ar}}{\overline{\Sigma}_{N_2} \Sigma^*_{Ar}}$$

durchgeführt sei. Man erhält für die Gasphase

$$\frac{\overline{\Sigma}_{Ar}}{\overline{\Sigma}_{N_2}} = \frac{(\Sigma_{\text{Transl}})^3}{(\Sigma_{\text{Transl}})^3 \cdot (\Sigma_{\text{Rot}}) \cdot (\text{Osz})}.$$

Für die adsorbierte Phase gilt

$$\frac{\Sigma^*_{N_2}}{\Sigma^*_{Ar}} = \frac{(\Sigma_{\text{Osz}})^3 (\Sigma_{\text{R-Schw}}) (\Sigma_{\text{Osz}})}{(\Sigma_{\text{Osz}})^3} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Sigma^*_{N_2}}{\Sigma^*_{Ar}} = \frac{(\Sigma_{\text{Transl}})^2 (\Sigma_{\text{Osz}}) (\Sigma_{\text{R-Schw}}) (\Sigma_{\text{Osz}})}{(\Sigma_{\text{Transl}})^2 (\Sigma_{\text{Osz}})},$$

da man wegen der nahezu gleichen Adsorptionspotentiale annehmen kann, dass beide Gase entweder nur dreidimensionale Schwingungen um feste Ruhelagen am Adsorbens ausführen, oder dass beide Gase eine Normalschwingung und eine zweidimensionale Translationsbewegung in der adsorbierten Phase ausführen. Damit ergibt sich schliesslich

$$\sum_{N_2, Ar} = \frac{\Sigma_{\text{R-Schw}}}{\Sigma_{\text{Rot}}} \sim T^n, \quad \text{wobei} \quad 0 \leqslant n \leqslant 1.$$

Aus

$$\frac{N_{N_2}}{N_{Ar}} = \frac{\omega_{Ar}}{\omega_{N_2}} \cdot \sum_{N_2, Ar} \cdot e^{\frac{Q_{N_2} - Q_{Ar}}{RT}} \cdot \frac{\overline{N}_{N_2}}{\overline{N}_{Ar}}$$

folgt, dass für den Fall, dass bei konstant gehaltenem $\frac{\overline{N}_{N_2}}{\overline{N}_{Ar}}$ mit steigender Temperatur $\frac{N_{N_2}}{N_{Ar}}$ sänke, $Q_{N_2} - Q_{Ar} > 0$ sein muss.

An diesem Beispiel sieht man übrigens, wie sich das $\sum_{\text{Osz}}$, das von der Schwingung der beiden Stickstoffkerne gegeneinander herrührt, sowie die $\sum_{\text{Osz}}$, die von Schwingungen um feste Ruhelagen am Adsorbens herrühren, sich im Endausdruck herausheben, womit obige Behauptung, dass vielfach eine klassische Berechnung der Zustandsummen genügt, gerechtfertigt sein dürfte.

Zusammenfassung.

1. Unter Vernachlässigung der intermolekularen Kräfte in der Adsorptionsschicht wird im Falle der monomolekularen Bedeckung einer homogenen Oberfläche für binäre Gasgemische die Adsorptionsisotherme statistisch abgeleitet. In der Ableitung selbst werden keine speziellen Annahmen über die Bewegungsmöglichkeiten der Teilchen in der adsorbierten Phase bzw. Gasphase gemacht.

2. Die in der Adsorptionsisotherme auftretenden Koeffizienten lassen sich durch die Zustandsummen der Teilchen in der adsorbierten Phase sowie in der Gasphase darstellen, woraus sich der allgemeine funktionelle Zusammenhang dieser Koeffizienten mit der Temperatur ergibt. Für spezielle Bewegungstypen werden die auf klassischem Wege berechneten Zustandsummen zusammengestellt.

3. Die Diskussion der Adsorption binärer Gasgemische bei monomolekularer Bedeckung einer homogenen Oberfläche ergibt an Hand der abgeleiteten Adsorptionsisotherme hinsichtlich der

Konzentrationsabhängigkeit: Eindeutig bevorzugte Adsorption der einen Komponente im gesamten Konzentrationsgebiet.

Druckabhängigkeit: Druckänderung ist ohne Einfluss auf die Zusammensetzung der adsorbierten Phase bei konstant gehaltener Zusammensetzung der Gasphase,

Temperaturabhängigkeit: Ist $|Q_1 - Q_2| \gg RT$, so vermindert Temperatursteigerung die Selektivität der Adsorption, ist $|Q_1 - Q_2| \lessapprox RT$, so ist der Einfluss von Temperaturänderungen von Fall zu Fall abzuschätzen, was an einem Beispiel, der Adsorption von N_2—Ar-Gemischen durchgeführt wird.

Über die Adsorption von N_2—Ar-Gemischen.

Von

G. Damköhler.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 6. 33.)

Es werden die Adsorptionsisothermen von N_2 und Ar sowie von N_2-Ar-Gemischen an Silicagel bei 89·5°, 111°, und 163° abs. unter Drucken zwischen 100 und 700 mm Hg gemessen, ferner an gasfreier sowie an mit CO_2 beladener Noritkohle bei 111° abs. und 250 mm Hg. Die Versuche ergaben eine bevorzugte Adsorption des schwerer kondensierbaren N_2 in der ersten Adsorptionsschicht. Die Messergebnisse lassen einige allgemeine Schlüsse bezüglich der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Gasgemischen zu.

1. Einleitung: In der überwiegenden Mehrzahl der bisher untersuchten Fälle der Adsorption von Gasgemischen findet man ebenso wie bei der Adsorption von reinen Gasen, dass Adsorbierbarkeit und Kondensierbarkeit der Gase parallel gehen. Nur in einigen wenigen Fällen ist ein entgegengesetztes Verhalten beobachtet worden. Dennoch sind gerade diese im Zusammenhang mit der Frage nach der Natur der Adsorptionskräfte von Bedeutung. Während nämlich der Fall der symbaten Abstufung von Adsorbierbarkeit und Kondensierbarkeit durch die Theorie von London und Polanyi[1]) als geklärt angesehen werden kann, lässt sich der Fall einer antibaten Abstufung zur Zeit noch nicht theoretisch erfassen. Einen besonders interessanten Fall dieser Art stellt die in vorliegender Arbeit untersuchte Adsorption von N_2—Ar-Gemischen an Silicagel und Noritkohle dar. Es ergab sich, dass je nach Temperatur- und Druckbedingungen entweder eine synbate oder antibate Abstufung von Adsorbierbarkeit und Kondensierbarkeit vorliegt[2]). Um ein möglichst klares Bild zu erhalten, wurden Temperatur und Druck in weiten Grenzen variiert, die Temperatur zwischen 90° und 163° abs., der Druck zwischen 100 und 700 mm Hg. Die Messungen erstreckten sich also von dem Gebiet, in welchem man eine monomolekulare Bedeckung des Adsorbens anzunehmen hat, bis

[1]) F. London, Z. physikal. Ch. (B) 11, 222. 1931. F. London und M. Polanyi, Naturw. 18, 1099. 1930. [2]) Bei der Osram-Gesellschaft bzw. bei der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung war bereits festgestellt worden, dass man aus N_2-haltigem Ar den schwerer kondensierbaren N_2 durch Überleiten über Silicagel entfernen kann. Diese Beobachtung wurde durch einige Versuche, die Herr Dr. Kahle im Laboratorium der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen ausführte, bestätigt.

in das der Kapillarkondensation. Ergänzend wurden die Adsorptionsisothermen der reinen Gase gemessen.

2. Arbeitsmethode: Eine grössere Menge eines N_2—Ar-Gemisches bekannter Zusammensetzung wird bei konstanter Temperatur und konstantem Druck über das Adsorptionsmittel bis zur Gleichgewichtseinstellung geleitet, d. h. solange, bis das Restgas hinter dem

Fig. 1. Anordnung zur Messung der Adsorption von Gasgemischen bei Atmosphärendruck; G_1 = Gasometer für das Ausgangsgas, G_2 = Gasometer für das desorbierte Gas, A = Adsorptionsgefäss, F_1 und F_2 = Fallen zum Trocknen des Gases, W = Analysengerät.

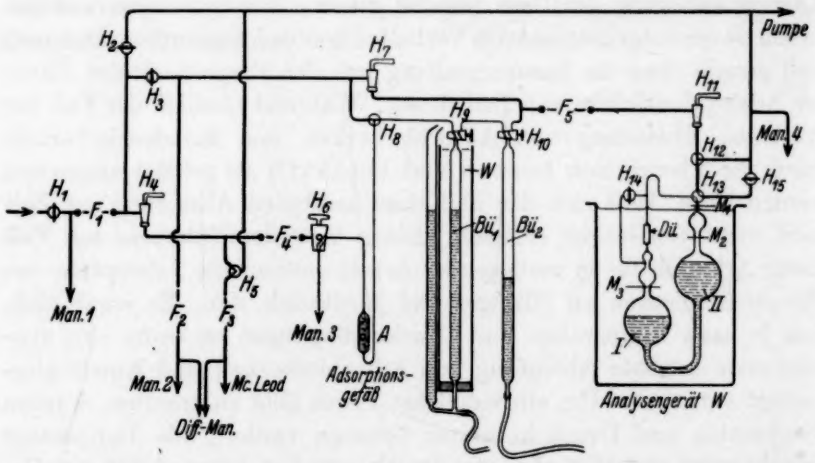


Fig. 2. Anordnung zur Messung der Adsorption von Gasgemischen bei Unterdruck.

Adsorptionsgefäss die gleiche Zusammensetzung zeigt wie das Ausgangsgas. Dann wird der Gasstrom unterbrochen, das vom Adsorptionsmittel aufgenommene Gas desorbiert und nach der Ausströmungsmethode auf Grund seiner Dichte bzw. Zähigkeit analysiert.

Die Versuchsanordnung für die Messungen bei Atmosphärendruck (Vorversuche) ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben.

Die einzelnen Teile waren mit Schlauchverbindungen aneinandergesetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug etwa 100 cm^3/min.

Zu den Messungen bei Unterdruck wurde die in Fig. 2 gezeichnete Anordnung verwendet. Bei den Gemischadsorptionsmessungen wird das in Falle F_1 (mit flüssigem O_2 gekühlt) getrocknete Ausgangsgas, dessen Zusammensetzung vorher im Analysengerät W bestimmt worden war, durch den Feinregulierhahn H_4 auf den gewünschten Unterdruck im Adsorptionsgefäss A abgedrosselt und gelangt von dort über den Feinregulierhahn H_7 in die vorher evakuierte Bürette $Bü_2$. Der absolute Druck sowie der Druckabfall im Adsorptionsgefäss werden mit dem Manometer 2 sowie dem Differentialmanometer ermittelt. Hat sich in $Bü_2$ eine entsprechende Menge Restgas gesammelt, so wird das Überleiten unterbrochen und das Restgas aus $Bü_2$ in das Analysengerät W übergeführt. Nach Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wird das adsorbierte Gas desorbiert, seine Menge in der Wassermantelbürette $Bü_1$ und seine Zusammensetzung in W ermittelt.

Bei der Aufnahme der Adsorptionsisothermen der reinen Gase wurde das Gas aus $Bü_1$ in das Adsorptionsgefäss A eingemessen und der jeweilige Druck an Manometer 3 abgelesen.

Bestimmung der Leervolumina: Das Leervolumen der kapillaren Zuleitung (zwischen H_9, H_8, H_6, Manometer 3), die sich stets auf Zimmertemperatur befand, konnte aus den Abmessungen berechnet werden. Das Leervolumen vom Adsorptionsgefäss allein bzw. von Adsorptionsgefäss + Manometer 3 liess sich feststellen, indem man das Adsorptionsgefäss in einem kleinen elektrischen Ofen auf 300° C erhitzte, und aus $Bü_1$ H_2 oder Ar bei geschlossenem bzw. geöffnetem H_6 auf Atmosphärendruck bzw. verschiedene Unterdrucke einmass. Es wurde angenommen, dass bei 300° C H_2 bzw. Ar nicht merklich adsorbiert werde. Die Absolutwerte der adsorbierten Gasmengen sind auf Grund der Leervolumenkorrektur um maximal 1 cm^3 unsicher, die relative Genauigkeit der Werte bei ein und demselben Adsorptionsgefäss beträgt dagegen 0·1 cm^3.

3. Temperaturbäder: Für 89·5° abs. wurde ein Bad von siedendem Sauerstoff benutzt, der bei den Versuchen von Nr. 13 ab aus einer Stahlflasche mit mehr als 99 % O_2-Gehalt mittels flüssiger Luft verflüssigt wurde, während bei den vorhergehenden Versuchen der im Laboratorium vorhandene flüssige Sauerstoff ohne Analysenkontrolle verwendet wurde.

Für 111° abs. diente ein Bad aus flüssigem Methan in einer im Laboratorium der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen mehrfach verwendeten Anordnung, die es gestattet mit flüssiger Luft als Kühlmittel in einfacher Weise beliebig höhere Temperaturen konstant zu halten. Wie in Fig. 3 dargestellt, wird gasförmiges CH_4 dem eigentlichen Temperaturbad am Boden zugeführt, perlt durch das flüssige CH_4 (zur Verhinderung des Siedeverzuges) und wird in dem Rücklaufkondensator mittels flüssiger Luft kondensiert. Der dort nicht kondensierte Anteil strömt über einen Blasenzähler (nicht gezeichnet) gegen die Atmosphäre aus. Mit dieser Anordnung konnte eine Temperaturkonstanz von etwa 0·01° erzielt werden. Der untere Teil II konnte zum Ausheizen des Adsorptionsgefässes von dem oberen Teil I, der mit der übrigen Apparatur fest verbunden war, an dem Normalschliff N abgenommen werden.

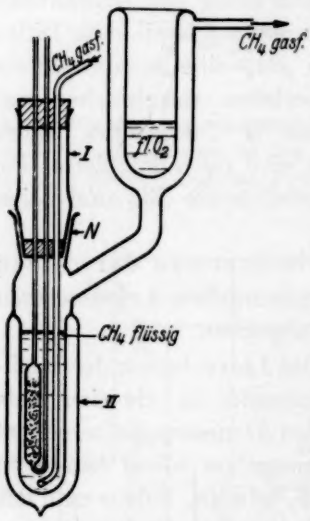


Fig. 3. Vorrichtung zur Herstellung von Siedebädern aus verflüssigten Gasen.

Für 163° abs. wurde ein Spiritusbad verwendet; es konnte durch flüssige Luft, die in einer Kupferspirale verdampfte, gekühlt werden und wurde mit gasförmigem N_2 gerührt. Die Temperatur wurde mit einem Pentanthermometer gemessen und auf etwa $\pm 1{\cdot}5°$ konstant gehalten; diese Genauigkeit war ausreichend, da bei dieser Temperatur keine Absolutwerte der Adsorption, sondern nur Konzentrationsverschiebungen gemessen wurden, die wenig temperaturabhängig sind.

4. Herstellung und Analyse der Gasgemische: Als Ausgangsgase standen reiner sauerstofffreier N_2 und Ar mit einem Gehalt von $< 0{\cdot}3\,\%$ N_2 als einziger Verunreinigung in Stahlflaschen zur Verfügung. Die beiden reinen Komponenten wurden in einem Gasometer mit Wasser als Sperrflüssigkeit abgemessen und durch Schütteln zusammengemischt. Dabei betrug in dem mit Gas gefüllten Gasometer das Volumenverhältnis Gas : Wasser 10 : 1. Das Sperrwasser war vorher mit Roh-Ar (etwa 85 % Ar, Rest N_2) gesättigt worden. Die Verunreinigung der untersuchten Gemische mit Sauerstoff aus dem Sperrwasser beträgt sicher weniger als $0{\cdot}1\,\%$ O_2.

Zur Analyse der Gasgemische wurde die BUNSENsche Ausströmungsmethode benutzt mit Apparaturen nach H. KAHLE[1]). Für die Messungen bei Atmosphärendruck wurde der in Fig. 1 dargestellte Apparat verwandt, für die Messungen bei Unterdruck der in Fig. 2 gezeichnete. Analysengerät 2 befand sich in einem auf 25° C einregulierten Wasserthermostaten. Bei Analysengerät 2 wurden gegenüber H. KAHLE einige Änderungen vorgenommen. Der Düse parallel wurde ein Hahn H_{14} geschaltet, welcher ein wesentlich schnelleres Füllen des Analysengerätes mit dem zu untersuchenden Gase gestattete. Ferner wurde an Stelle der *Pt*-Düse zwecks Erzielung genügend langer Überströmzeiten eine verengte Glaskapillare verwandt. Damit war für die Überströmzeit natürlich nicht mehr die Dichte des Gasgemisches allein, sondern auch seine Zähigkeit massgebend, was jedoch praktisch ohne Bedeutung war, da beide Analysengeräte empirisch mit reinem N_2 und *Ar* sowie Gemischen beider von bekannter Zusammensetzung geeicht wurden. Die Eichkurven wurden wiederholt nachgeprüft. Mit der verengten Glaskapillare ergab sich für Analysengerät 2 zufällig eine praktisch lineare Änderung der Überströmzeit mit der Zusammensetzung des Gasgemisches; jene betrug bei N_2 etwa 200 sec, bei *Ar* etwa 250 sec und war auf $\pm 0{\cdot}2$ sec reproduzierbar. Analysengerät 1 (mit *Pt*-Düse) hatte für N_2 eine Überströmzeit von etwa 55·2 sec, für *Ar* eine solche von etwa 64·3 sec; sie waren auf $\pm 0{\cdot}1$ sec reproduzierbar. Die Zusammensetzung eines N_2—Ar-Gemisches konnte also mit Analysengerät 2 auf $\pm 0{\cdot}4\,\%$ N_2 bestimmt werden, mit Analysengerät 1 auf $\pm 1\,\%$ N_2. Analysengerät 1 benötigte etwa 80 cm^3 Gas von Atmosphärendruck, Analysengerät 2 etwa 70 cm^3 von 250 mm Druck.

5. Als Adsorptionsmittel wurden verwendet:

a) Kieselgel engporig, 97059 von der I. G. Farbenindustrie A.-G. für die Füllung „Gel 1" (etwa 8 g) und „Gel 2" (etwa 0·36 g).

b) Kieselgel engporig, 88038 gleichfalls von der I. G. Farbenindustrie A.-G. Es wurde in der Reibschale zerkleinert und gesiebt; aus ihm stammten die Proben „Gel I" (etwa 0·5 g), „Gel II" (etwa 1·4 g), „Gel III" (etwa 5·7 g) und „Gel IV" (etwa 1·4 g).

„Gel 1" (Vorversuche) wurde vor dem Versuch mit dem Brenner am Ölpumpenvakuum von 1 mm Druck $^1/_2$ Stunde lang entgast. Die übrigen Gelproben wurden vor den Versuchen im Hochvakuum bei etwa 400° solange ausgeheizt (bis zu 20 Stunden), bis das Mac Leod keine weitere Gasentwicklung mehr anzeigte.

[1]) H. KAHLE, Z. angew. Ch. 41, 876. 1928.

c) Noritkohle, körnig 1·5 mm. Es kam etwa 0·4 g zur Anwendung. Die Kohle wurde vor den Versuchen bei 600° C etwa 24 Stunden im Hochvakuum ausgeheizt. Bei 600° zeigte sie dann keine weitere Gasabgabe; bei höheren Temperaturen konnten allerdings wiederum geringe Gasmengen freigemacht werden. Trotzdem wurde von einer weiteren Entgasung abgesehen, zumal bei den eigentlichen Adsorptionsmessungen die Desorptionstemperatur nicht 300° überstieg.

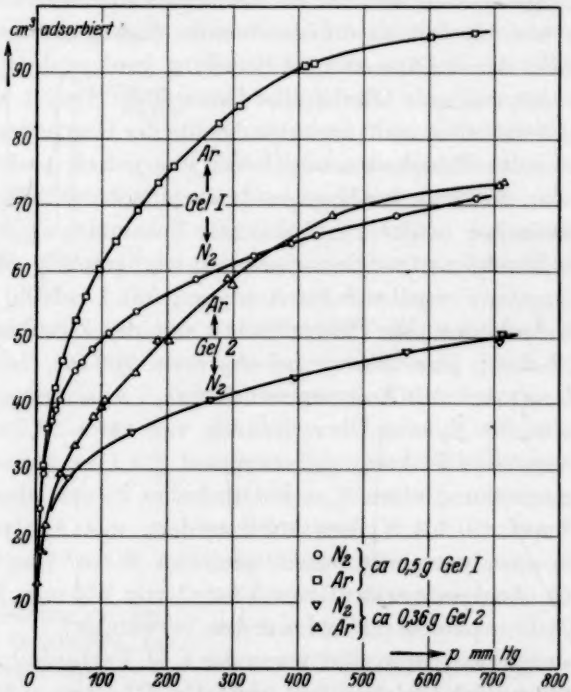


Fig. 4. Adsorption der reinen Gase N_2 und Ar an Silicagel bei 89·5° abs.

6. Messergebnisse: Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1 bis 4 sowie den Fig. 4 bis 10 wiedergegeben. Alle Gasmengen sind auf 0° C und 760 mm Hg reduziert. Im einzelnen ist folgendes hervorzuheben:

Adsorption der reinen Gase an Silicagel. Bei 89·5° abs. (Tabelle 1, Fig. 4) ist im gesamten Druckgebiet innerhalb der Fehlergrenze die Adsorption von N_2 geringer als die von Ar. Bei 111° abs. (Tabelle 2, Fig. 5) wird N_2 bei höheren Drucken schwächer adsorbiert als Ar, bei kleinen Drucken ist es umgekehrt. In Fig. 6, in der die

Tabelle 1. Adsorptionsisothermen der reinen Gase an Silicagel bei 89·5° abs. (O_2—Bad).

Stickstoff			Argon		
Versuch Nr.	p mm Hg	Adsorbierte Gasmenge in cm³	Versuch Nr.	p mm Hg	Adsorbierte Gasmenge in cm³
Silicagel 2 (etwa 0·36 g Gel)					
I 1	4·5	17·5	III 1	2·0	13·0
2	49	28·6	2	13·5	21·6
3	146	35·6	3	36	29·3
4	266	40·4	4	58	33·7
5	395	43·9	II 2	88	37·9
6	566	47·8	1	101	39·5
II 1	708	49·3	III 5	104	40·5
I 7	712	50·7	I 3	152	44·7
			III 6	185	49·6
			I 2	202	49·6
			III 7	292	58·9
			I 1	299	58·0
			III 8	452	68·4
			IV 1	709	73·0
			III 9	715	73·4
Silicagel I (etwa 0·5 g Gel)					
1	6·4	24·1	1	10·5	30·6
8	11·0	29·4	10	16·5	36·1
2	24·8	37·3	2	27·7	42·4
9	29·1	38·9	11	39·0	46·5
6	36·0	40·4	3	59·8	52·5
3	60·0	45·0	12	75·6	56·2
10	69·0	46·4	4	96·5	60·3
7	86·0	48·2	13	121·4	64·5
4	110·5	50·7	5	154·5	69·2
11	151·9	53·9	14	186·1	73·3
12	244·5	58·9	6	210·0	75·8
13	331·9	62·3	15	277·8	82·3
5	389·8	64·2	7	310·5	84·9
14	427·8	65·5	16	412·0	91·0
15	550·1	68·4	8	424·2	91·4
16	672·5	71·0	17	603·0	95·2
			9	670·0	95·9

reziproken adsorbierten Gasmengen gegen die reziproken Drucke aufgetragen sind, ergeben sich bei kleinen Drucken Geraden, d. h. die Adsorption folgt in diesem Gebiet der LANGMUIR-Isotherme. Die Sättigungswerte derselben ergeben sich durch Extrapolation für N_2 zu 55 cm³ und für Ar zu 45 cm³ Gas auf 1 g Gel.

Adsorption von N_2—Ar-Gemischen an Silicagel. Bei 89·5° abs. und etwa 700 mm Hg (Tabelle 3, Fig. 7) wird bei kleinen N_2-Konzentrationen in der Gasphase ($< 25\,\%$ N_2) N_2 bevorzugt adsor-

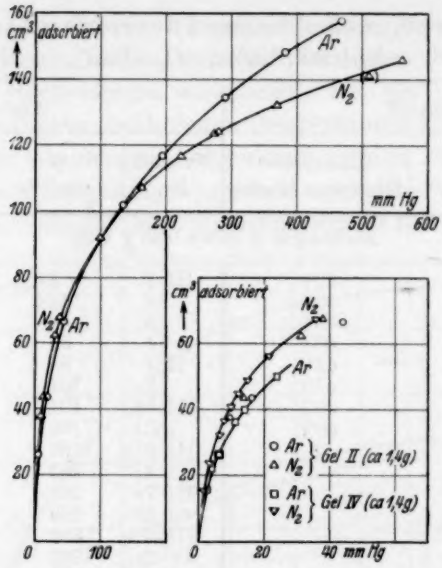


Fig. 5. Adsorption der reinen Gase N_2 und Ar an Silicagel bei 111° abs.

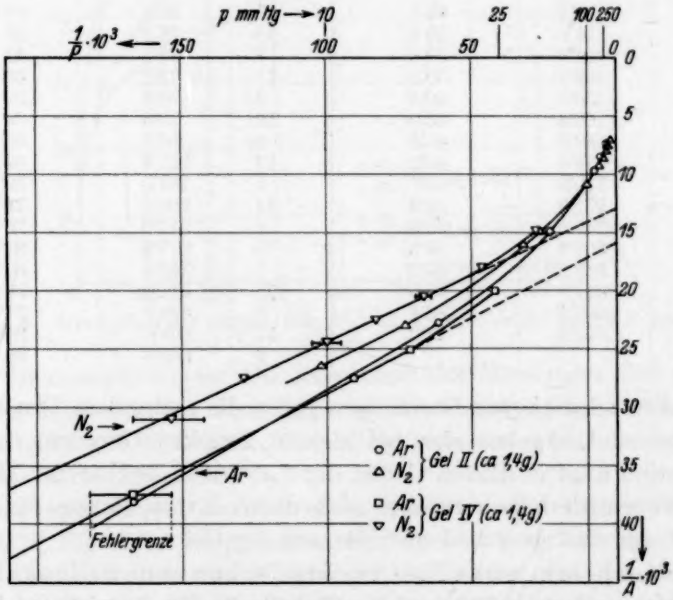


Fig. 6. Reziproke Darstellung der Adsorptionsisothermen der reinen Gase N_2 und Ar an Silicagel bei 111° abs. zur Prüfung der Gültigkeit der LANGMUIR-Isotherme.

Tabelle 2. Adsorptionsisothermen der reinen Gase an Silicagel bei 111° abs. (CH_4-Bad).

Stickstoff					Argon				
Versuch Nr.	p mm Hg	A = adsorbierte Gasmenge in cm³	$\frac{1}{p}\cdot 10^3$	$\frac{1}{A}\cdot 10^3$	Versuch Nr.	p mm Hg	A = adsorbierte Gasmenge in cm³	$\frac{1}{p}\cdot 10^3$	$\frac{1}{A}\cdot 10^3$
Silicagel II (etwa 1·4 g Gel)									
1	9·8	37·9	102	26·4	1	6·0	26·2	16_7	$38·2$
5	13·7	43·7	73·0	22·9	2	16·2	43·8	$61·7$	$22·8_3$
6	31·2	62·4	$32·0_5$	$16·0_2$	3	44·0	66·5	$22·7_3$	$15·0_5$
2	38·0	67·8	$26·3_3$	$14·7_6$	4	135·0	102·2	$7·4_0$	$9·7_8$
7	99·0	92·2	$10·1_0$	$10·8_5$	5	195·0	116·8	$5·1_3$	$8·5_6$
8	163·0	107·2	$6·1_4$	$9·3_3$	6	290·0	134·4	$3·4_5$	$7·4_4$
9	223·5	116·7	$4·4_7$	$8·5_7$	7	382·0	148·1	$2·62$	$6·7_5$
3	273·0	123·6	$3·66_3$	$8·0_9$	8	468·6	158·0	$2·13$	$6·33$
10	280·0	124·1	$3·57$	$8·0_6$					
11	370·0	132·4	$2·70_5$	$7·5_5$					
(4)	etwa 510	141·3	(1·96)	$7·0_8$					
12	562·5	146·1	$1·77_8$	$6·8_4$					
Silicagel IV (etwa 1·4 g Gel)									
1	2·0	15·2	5_{00}	$65·_6$	1	2·4	15·7	4_{17}	$63·_8$
2	3·5	23.7	28_3	$42·_1$	2	4·0	22·0	25_0	$45·_4$
3	6·5	32·3	154	$31·_0$	3	6·0	26·7	16_7	$37·_5$
4	7·8	36·5	129	27·4	5	11·0	36·2	$90·_9$	27·6
5	10·0	40·9	100	24·4	6	14·0	39·8	$71·_4$	$25·1_5$
6	12·0	44·6	$83·_3$	22·5	7	23·8	50·0	42·0	$20·0_0$
7	15·0	48·8	$66·_6$	$20·5_0$					
8	21·5	56·1	46·5	$17·8_1$					
9	36·0	67·4	27·8	$14·8_3$					

biert, bei grösseren N_2-Konzentrationen in der Gasphase dagegen Ar[1]). Einen ähnlichen Verlauf findet man bei 89·5° abs. und 600 mm Hg (Wendepunkt bei etwa 20 % N_2, Fig. 8, Tabelle 3). Geht man bei 89·5° abs. zu 250 mm Hg über, so steigt die bevorzugte Adsorption des N_2, der Wendepunkt verschiebt sich bis zu 50 % N_2. Erniedrigung der Temperatur (Fig. 9) auf 87·1° bzw. 86·4° abs. bei 250 mm Druck vermindert die N_2-Adsorption, Erhöhung der Temperatur auf 111° abs. bei demselben Druck erhöht die N_2-Adsorption, wobei der Wendepunkt verschwindet. Beim Übergang von 250 mm Hg auf 100 mm Hg

[1]) Die Messungen bei 89·5° abs. und etwa 700 mm Hg (Vorversuche) weisen bei gegebener Zusammensetzung der Gasphase bezüglich der Zusammensetzung der adsorbierten Phase eine Unsicherheit von $\pm 1·5$ % N_2 auf, während dieselbe bei den nachfolgenden Hauptversuchen $\pm 0·6$ % N_2 beträgt.

bei 111° abs. tritt eine weitere Steigerung der bevorzugten N_2-Adsorption ein; beim Übergang von 111° auf 163° abs. bei konstant gehaltenem Druck von 250 mm Hg sinkt sie dagegen wieder ab.

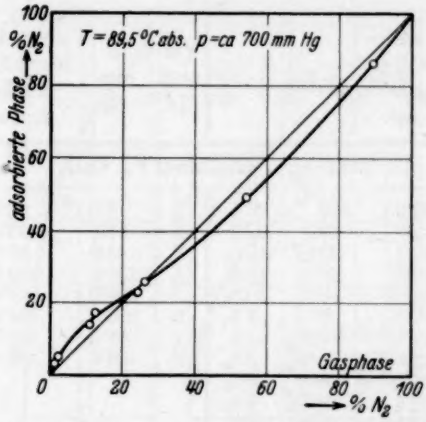


Fig. 7. Adsorption von N_2-Ar-Gemischen an Silicagel (Vorversuche).

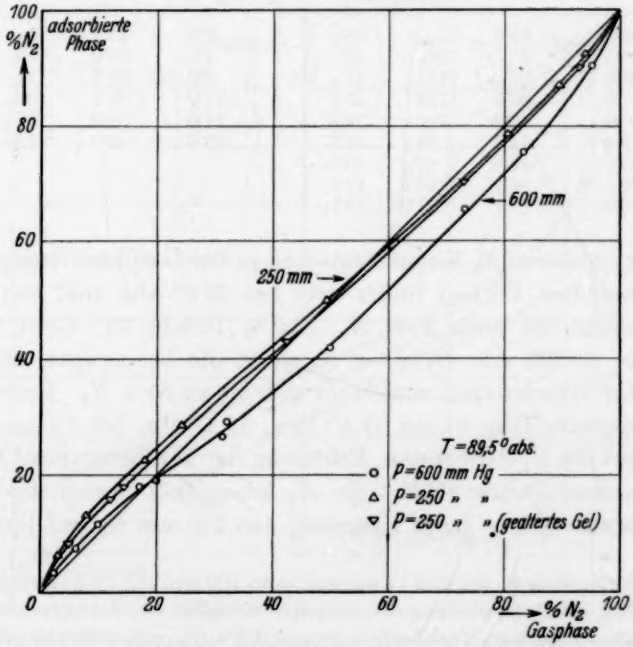


Fig. 8. Druckabhängigkeit der Adsorption von N_2-Ar-Gemischen an Silicagel.

Unter Bezugnahme auf die letzte Spalte in Tabelle 3 lassen sich diese Befunde auch folgendermassen zusammenfassen: Liegt die gesamte adsorbierte Gasmenge oberhalb des extrapolierten Sättigungswertes der LANGMUIR-Isotherme (etwa 50 cm³ Gas pro 1 g Gel), so bewirkt bei konstant gehaltener Zusammensetzung der Gasphase eine Verminderung der gesamten adsorbierten Gasmenge, sei es durch Druckerniedrigung oder durch Temperaturerhöhung, eine Steigerung des N_2-Gehaltes der adsorbierten Phase. Liegt die gesamte adsorbierte Gasmenge in der Nähe oder unterhalb von 50 cm³ Gas pro 1 g Gel, so bewirkt (bei konstant gehaltener Zusammensetzung der Gasphase) Temperaturerniedrigung eine Steigerung des N_2-Gehaltes in der adsorbierten Phase.

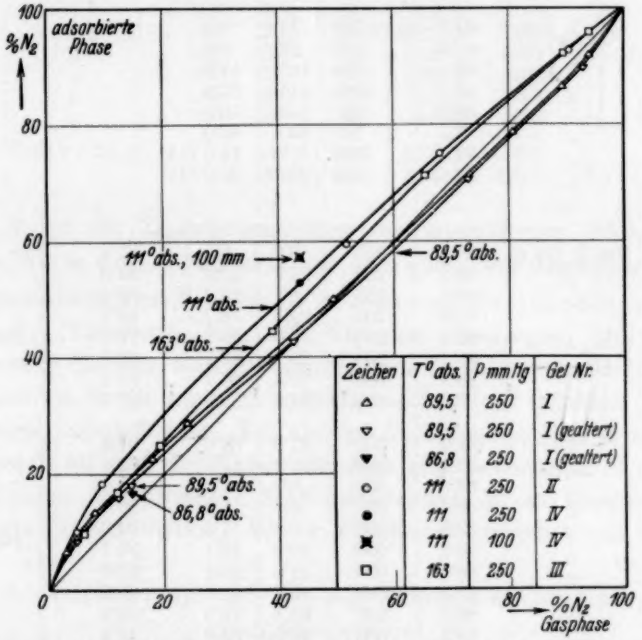


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der Adsorption von N_2—Ar-Gemischen an Silicagel.

Beachtenswert war das Verhalten bei der Desorption der adsorbierten Gasgemische: Vielfach zeigte sich das desorbierte Gas in den Büretten 1 und 2 (Fig. 2) geschichtet, und zwar, sofern der Effekt ausserhalb der Beobachtungsfehler lag, stets in der Weise, dass das zeitlich zuletzt desorbierte Gasgemisch am N_2-reichsten war. Die in

Tabelle 3.

Adsorption von N_2—Ar-Gemischen an Silicagel.

Versuch Nr.	Adsorbens	Temperatur ° abs.	Gesamtdruck mm *Hg*	Mol-% N_2 Gasphase	Mol-% N_2 adsorbierte Phase	Adsorbierte Gasmenge in cm³ (N_2+Ar)	Adsorbierte Gasmenge (N_2+Ar) pro 1 g Gel in cm³
Vorversuche:							
1	Gel 1: 8 g	89·5	etwa 700	1·0	3·0		
2	„	89·5	„ 700	2·0	4·5		
3	„	89·5	„ 700	12·5	17·0		
4	„	89·5	„ 700	24·0	23·0		
5	„	89·5	„ 700	54·0	49·0		
6	„	89·5	„ 700	89·5	86·0		
7	„	89·5	„ 700	11·0	14·0		
8	„	89·5	„ 700	26·0	26·0		
Hauptversuche:							
3	Gel I: 0·5 g	89·5	250	3·0	6·3	87·7	
4a	„	89·5	250	17·9	22·6	84·0	
4b	„	89·5	250	8·1	13·2	86·4	
5	„	89·5	250	24·3	28·7	82·2	
6	„	89·5	250	49·4	50·1	75·9	135 bis 175
7	„	89·5	250	80·7	78·7	69·7	
8	„	89·5	250	89·4	86·7	67·9	
9	„	89·5	250	94·0	92·2	67·1	
10	„	89·5	600	31·8	29·0	97·4	
11	„	89·5	600	17·0	17·8	101·7	
13	„	89·5	600	6·0	7·3	95·9	
14	„	89·5	600	2·2	3·3	95·5	
15a	„	89·5	600	9·9	11·3	94·8	
15b	„	89·5	600	19·9	19·1	91·7	140 bis 200
16	„	89·5	600	31·2	26·4	89·8	
17	„	89·5	600	49·8	41·8	85·3	
18	„	89·5	600	83·4	75·3	74·6	
19	„	89·5	600	95·0	90·0	71·4	
20	„	89·5	600	73·0	65·2	77·0	
21	Gel I: 0·5 g (gealtert)	89·5	250	73·0	70·2	64·2	
22	„	89·5	250	4·9	8·1	77·3	
23	„	89·5	250	12·1	15·7	76·4	
24	„	89·5	250	42·4	42·4	69·7	120 bis 170
25	„	89·5	250	93·0	89·8	61·1	
26	„	89·5	250	14·5	17·8	75·7	
27	„	87·1	250	14·5	16·7	81·3	
28	„	86·4	250	14·2	16·7	83·2	
29	Gel II: 1·4 g	111	250	9·3	18·3	125·8	
30	„	111	250	51·7	59·3	123·8	
31	„	111	250	90·5	92·7	120·1	85 bis 90
32	„	111	250	68·0	74·8	121·1	
33	„	111	250	4·7	9·7	124·3	

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Adsorbens	Temperatur ° abs.	Gesamtdruck mm *Hg*	Mol-% N_2 Gasphase	Mol-% N_2 adsorbierte Phase	Adsorbierte Gasmenge in cm³ (N_2+Ar)	Adsorbierte Gasmenge (N_2+Ar) pro 1 g Gel in cm
Hauptversuche:							
34	Gel III: 5·7 g	etwa 163	250	38·8	44·6	57·2	
35	„	„ 163	250	65·5	71·2	63·2	
36	„	„ 163	250	89·8	92·5	59·3	
37	„	„ 163	250	94·0	95·9	61·7	9 bis 11
38	„	„ 163	250	19·3	24·9	63·2	
39	„	„ 163	250	11·8	16·6	51·7	
40	„	„ 163	250	6·1	9·5	55·3	
46	Gel IV: 1·4 g	111	100	43·6	57·1	93·7	67
47	„	111	250	43·6	52·7	123·8	88

Tabelle 3 für die Zusammensetzung der adsorbierten Phase angegebenen Werte sind Mittelwerte aus dem gesamten desorbierten Gas.

Adsorption von N_2-Ar-Gemischen an Noritkohle: 111° abs. 250 mm *Hg* (Tabelle 4, Fig. 10). Aus den Messungen, die nur zur Orientierung dienten, scheint hervorzugehen, dass sich die Gemischadsorption an Kohle nicht prinzipiell, sondern nur graduell von der an Silicagel unterscheidet. Bei kleiner N_2-Konzentration in der Gasphase wurde an gasfreier Kohle ebenfalls eine bevorzugte N_2-Adsorption gefunden, bei grösserer N_2-Konzentration in der Gasphase eine bevorzugte Ar-Adsorption. Wurde die Kohle zunächst mit CO_2 be-

Tabelle 4. Adsorption von $Ar-N_2$-Gemischen an Noritkohle. (Vorgabe von CO_2.)

Versuch Nr.	Gesamtdruck p in mm *Hg*	Mol-% N_2 Gasphase	Mol-% N_2 Adsorbat[1])	Desorbierte Gasmenge in cm³ $Ar+N_2+CO_2$	Vorgegebenes CO_2 in cm³
41	250	8·8	11·6	101·9	0
42	250	50·1	45·2	94·2	0
43	250	13·3	15·0	100·8	0
44	250	13·3	10·0	100·9	25·0
45	250	11·3	9·0	100·3	20·6

[1]) Das vorgegebene CO_2 ist bei der Konzentrationsangabe im Adsorbat nicht berücksichtigt.

laden und dann das N_2—Ar-Gemisch bis zur Gleichgewichtseinstellung übergeleitet, so zeigte sich eine bevorzugte Adsorption von Ar[1]).

7. Schlussfolgerungen: Die Messergebnisse an Silicagel lassen sich deuten unter der Annahme, dass zunächst die Adsorption an Stellen einsetzt, die N_2 stärker binden als Ar, dass dagegen für die weitere Adsorption Stellen in Frage kommen, die umgekehrt Ar stärker binden. Für diese Auffassung sprechen: 1. die Adsorptionsisothermen der reinen Gase, 2. die Temperatur und Druckabhängigkeit der Gemischadsorption und 3. die relativ schnellere Desorption des Ar bei den Gemischadsorptionsmessungen.

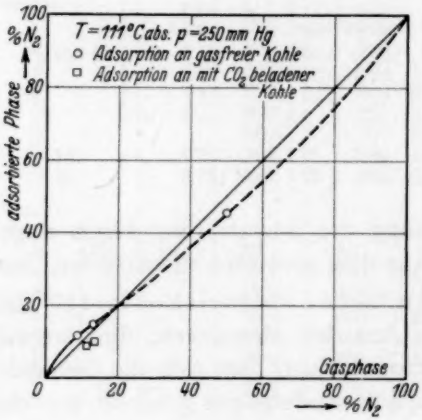


Fig. 10.

Bei der Adsorption an Kohle scheinen die Verhältnisse ähnlich zu liegen: Eine Absättigung der aktivsten Adsorptionsstellen mit CO_2 bewirkt eine Verminderung der N_2-Adsorption.

Die Stellen, die N_2 bevorzugt adsorbieren, bilden im Falle des Silicagels zum mindesten den Oberflächenanteil, der im Gültigkeitsgebiet der LANGMUIR-Isotherme (mit einem Sättigungswerte von etwa 50 cm^3 Gas pro 1 g Gel) besetzt wird. Dem entspricht eine Oberfläche von $1{\cdot}2 \cdot 10^6$ cm^2, wenn man für N_2 bzw. Ar einen Flächenbedarf von $9 \cdot 10^{-16}$ cm^2 pro Molekül annimmt. Die gesamte Oberfläche des benutzten Silicagels ist nicht gemessen worden. Es liegen jedoch Adsorptionsmessungen von Methylenblau an Kieselgelen verschiedener Herkunft von ST. BIRUTOWITSCH[2]) vor, aus welchen man eine Oberfläche von $1{\cdot}2 \cdot 10^6$ bis $3 \cdot 10^6$ cm^2 pro 1 g Gel

[1]) Das während der Gleichgewichtseinstellung bzw. bei der Desorption etwa frei gewordene CO_2 wurde in der Falle 5 (Fig. 2) vor dem Analysengerät W mit flüssigem O_2 ausgefroren. Der Einwand, dass CO_2 möglicherweise nicht vollständig zurückgehalten worden und deshalb das desorbierte Gas schwerer, also scheinbar Ar-reicher gewesen sei, wird dadurch widerlegt, dass die bevorzugte Ar-Adsorption an mit CO_2 beladener Kohle nicht nur aus der Analyse des desorbierten Gasgemisches hervorgeht, sondern qualitativ auch aus der Zusammensetzung des Restgases während der Gleichgewichtseinstellung; dieses war anfangs N_2-reicher.

[2]) ST. BIRUTOWITSCH, Koll. Z. 44, 239. 1928.

errechnet, wobei der Flächenbedarf des Methylenblaumoleküls zu $6 \cdot 10^{-15}$ cm² angesetzt ist. Da die aus den Sättigungswerten der gefundenen LANGMUIR-Isothermen errechnete Oberfläche von gleicher Grössenordnung ist, so liegt es nahe, die Stellen bevorzugter N_2-Adsorption in der ersten Adsorptionsschicht bzw. einem Teil derselben anzunehmen.

Ferner lässt sich beim Silicagel für die Stellen bevorzugter N_2-Adsorption der Unterschied der Adsorptionspotentiale von N_2 und Ar aus der Temperaturabhängigkeit der Adsorption abschätzen. Aus Versuch Nr. 46 (Tabelle 3) schliesst man unter Berücksichtigung der beobachteten Druckabhängigkeit der Gemischadsorption einerseits, dass im Gebiet der LANGMUIR-Isotherme für 111° abs. und 43·6 % N_2 in der Gasphase

$$\left(\frac{A_{N_2}}{A_{Ar}}\right)_{111} \geqslant \frac{57{\cdot}1}{42{\cdot}9},$$

wenn A_{N_2} bzw. A_{Ar} jeweils die adsorbierten Gasmengen (in Molen) bezeichnen. Andererseits folgt aus den Gemischadsorptionsmessungen bei 163° abs. und 250 mm Hg für 43·6 % N_2 in der Gasphase

$$\left(\frac{A_{N_2}}{A_{Ar}}\right)_{163} = \frac{49{\cdot}5}{50{\cdot}5}.$$

Da das Verhältnis $\left(\frac{A_{N_2}}{A_{Ar}}\right)$ im Gebiet der LANGMUIR-Isothermen bei konstant gehaltener Zusammensetzung der Gasphase nur von der Temperatur, nicht dagegen vom Druck abhängt[1]), so folgt:

$$\left(\frac{A_{N_2}}{A_{Ar}}\right)_{111} : \left(\frac{A_{N_2}}{A_{Ar}}\right)_{163} = \frac{(\Sigma_{N_2},\, Ar)_{111}}{(\Sigma_{N_2},\, Ar)_{163}} \cdot e^{\frac{Q_{N_2} - Q_{Ar}}{R}\left(\frac{1}{111} - \frac{1}{163}\right)} \geqslant 1{\cdot}36.$$

Da ferner

$$\frac{(\Sigma_{N_2},\, Ar)_{111}}{(\Sigma_{N_2},\, Ar)_{163}} \leqslant 1,$$ [1])

so folgt

$$Q_{N_2} - Q_{Ar} \geqslant 200 \text{ cal}.$$

Die Messungen von J. F. HOMFRAY[2]) ergeben für die Differenz der isosterischen Adsorptionswärmen von N_2 und Ar an Holzkohle Werte von derselben Grössenordnung (N_2 entwickelt bei der Adsorption mehr Wärme als Ar). Aus den Resultaten von W. KÄLBERER und C. SCHUSTER[3]), die die Adsorptionswärmen von N_2 und Ar an Silicagel sowohl kalorimetrisch als auch aus der Temperaturabhängigkeit der Anfangsneigungen der Adsorptionsisothermen bestimmt haben, lässt

[1]) G. DAMKÖHLER, vgl. die vorhergehende Mitteilung. [2]) J. F. HOMFRAY, Z. physikal. Ch. **74**, 129. 1910. [3]) W. KÄLBERER und C. SCHUSTER, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 270. 1929.

sich dagegen eine einwandfreie Abstufung der Adsorptionswärmen nicht erkennen.

Eine Erklärung der Adsorptionsbefunde an Silicagel ist, wie schon in der Einleitung angedeutet, auf Grund der LONDON-POLANYIschen Theorie nicht möglich. Auch die Annahme, dass der polare Charakter des Gels für den beobachteten Effekt verantwortlich sei, dürfte nicht haltbar sein, nachdem das Verhalten der Gemischadsorption an Kohle sich nur graduell von dem an Silicagel zu unterscheiden scheint, und ein künstliches „Polarmachen" der Kohle durch CO_2-Beladung die bevorzugte N_2-Adsorption nicht steigerte, sondern verminderte. Es liegt nahe, den beobachteten Effekt auf eine Valenzbetätigung des Adsorbens gegenüber den adsorbierten Teilchen zurückzuführen. Eine solche wäre gegenüber dem N_2-Molekül leichter denkbar als gegenüber dem Ar-Atom, weil das N_2 bis zu einem gewissen Grade ungesättigter ist als das kugelsymmetrische Ar[1]). Für eine solche Valenzbetätigung des Adsorbens, die natürlich nur gegenüber Molekülen in der ersten Adsorptionsschicht auftreten kann, spricht ferner der Umstand, dass in den höheren Adsorptionsschichten die Abstufung der Adsorbierbarkeit von N_2 und Ar dann in normaler Weise der Abstufung der Kondensierbarkeit der beiden Gase parallel geht, d. h. dass Ar stärker adsorbiert wird als N_2.

Schliesslich lassen sich die Messergebnisse noch in Hinblick auf die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Gasgemischen im allgemeinen auswerten. Dabei scheint sich das Gebiet der monomolekularen Bedeckung prinzipiell von dem der polymolekularen zu unterscheiden: Während bei monomolekularer Bedeckung einer homogenen Oberfläche die Selektivität der Adsorption durch Druckänderung nicht beeinflusst wird, durch Temperaturerhöhung dagegen im allgemeinen vermindert wird[2]), scheint im Gebiet der polymolekularen Bedeckung der Einfluss von Druck bzw. Temperaturänderung hauptsächlich darin zu bestehen, dass mit sinkendem Druck bzw. steigender Temperatur ein Abbau der höheren Adsorptions-

[1]) M. POLANYI (Trans. Farad. Soc. **28**, 318. 1932) hat speziellere Vorstellungen über die Valenzbetätigung des Adsorbens entwickelt. Danach müssen die adsorbierten Teilchen dem Adsorbens mindestens ein freies Elektron zur Verfügung stellen, was wiederum beim N_2 aus einem Bindungselektronenpaar heraus leichter denkbar wäre als beim Ar, wo eine abgesättigte Edelgasschale angegriffen werden müsste. [2]) G. DAMKÖHLER, siehe vorangehende Arbeit, wo auch Ausnahmen behandelt werden.

schichten eintritt; dabei dürfte sich in den höheren Schichten die Adsorption der verschiedenen Komponenten ihrer Kondensierbarkeit parallel abstufen, während dies in der ersten Schicht anscheinend nicht der Fall zu sein braucht.

8. Vergleich der Ergebnisse mit denen älterer Arbeiten. Was die allgemeine Abhängigkeit der Gemischadsorption von Temperatur und Druck betrifft, so entwickelten K. Peters und K. Weil[1]) die Vorstellung, dass „die Trennung der Gasgemische um so günstiger ist, je tiefer die Temperatur und je kleiner die adsorbierte Gasmenge je Gramm Kohle ist". Diese Vorstellung ist jedoch nach obigen Ergebnissen sicher nicht allgemein gültig, sondern dürfte im wesentlichen auf die Adsorption in monomolekularer Schicht zu beschränken sein. Für die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Auffassung spricht ein Befund von K. Frolich und A. White[2]), die die Adsorption von CH_4—H_2-Gemischen an Kohle untersuchten. Dabei ergab sich, dass bei Atmosphärendruck stets merkliche Mengen H_2 adsorbiert wurden, während bei hohen Drucken ($>$ 80 Atm.) praktisch kein H_2 adsorbiert wurde. Die Deutung dafür dürfte darin zu suchen sein, dass H_2 hauptsächlich in der ersten Adsorptionsschicht adsorbiert wird, in den sich bei hohen Drucken ausbildenden höheren Adsorptionsschichten dagegen praktisch nur CH_4.

Hinsichtlich der Abstufung von Adsorbierbarkeit und Kondensierbarkeit ist folgendes hervorzuheben. Messungen von S. Klosky und L. P. L. Woo[3]) über die Adsorption von SO_2-Butan- und SO_2—CH_3Cl-Gemischen an Titaniagel ergaben, dass keine der fraglichen Komponenten im gesamten Konzentrationsgebiet in eindeutiger Weise bevorzugt adsorbiert wird (siehe Fig. 11).

E. C. Markham und A. F. Benton[4]) untersuchten die Adsorption von CO und O_2 an Silicagel bei 0° und 100°. Sowohl die Adsorptionsisothermen der reinen Gase als auch die der Gemische genügen der Langmuirschen Formel und lassen im gesamten Gebiet eine bevorzugte Adsorption des schwerer kondensierbaren CO erkennen (Fig. 12). Aus der Temperaturabhängigkeit der Gemischadsorption errechnet sich die Differenz der Adsorptionspotentiale: $Q_{CO}-Q_{O_2} \approx 550$ cal.

---

[1]) K. Peters und K. Weil, Z. angew. Ch. **43**, 608. 1930. [2]) K. Frolich und A. White, Ind. eng. Chem. **22**, 1058. 1930. [3]) S. Klosky und L. P. L. Woo, J. physical Chem. **32**, 1387. 1928. [4]) E. C. Markham und A. F. Benton, J. Am. chem. Soc. **53**, 497. 1931.

Von R. Lorenz und E. Wiedbrauck[1]) liegen Adsorptionsmessungen von C_2H_4 und CO_2 an Kohle vor. Sowohl bei der Gemischadsorption (Fig. 13a) als auch bei der Adsorption der reinen Gase (Fig. 13b) zeigte sich unter bestimmten Bedingungen eine bevorzugte Adsorp-

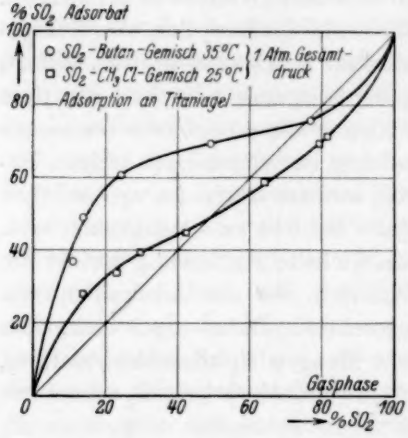


Fig. 11.

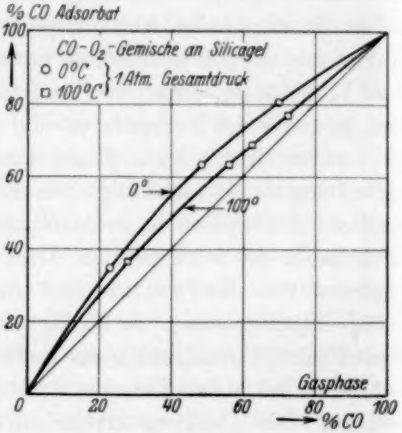


Fig. 12.

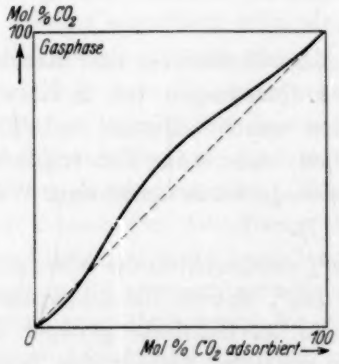


Fig. 13a.

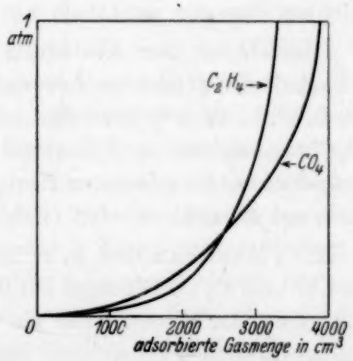


Fig. 13b.

tion des schwerer kondensierbaren C_2H_4. Aus Fig. 13b geht insbesondere hervor, dass sie bei geringer Belegung des Adsorbens eintritt (charakteristischer Schnittpunkt der Isothermen). Die Autoren führen den beobachteten Effekt auf eine Valenzbetätigung des Adsorbens zurück. Die Arbeit wird in interessanter Weise ergänzt durch

[1]) R. Lorenz und E. Wiedbrauck, Z. anorg. Ch. **143**, 268. 1925.

eine Untersuchung von A. Magnus und R. Klar[1]) über die Adsorption der reinen Gase C_2H_4 und CO_2 an Pudergold (Fig. 14). Beachtenswert ist der Schnittpunkt der C_2H_4- und CO_2-Isothermen bei 0° C und das Verschwinden desselben bei höherer Temperatur. Die aus der

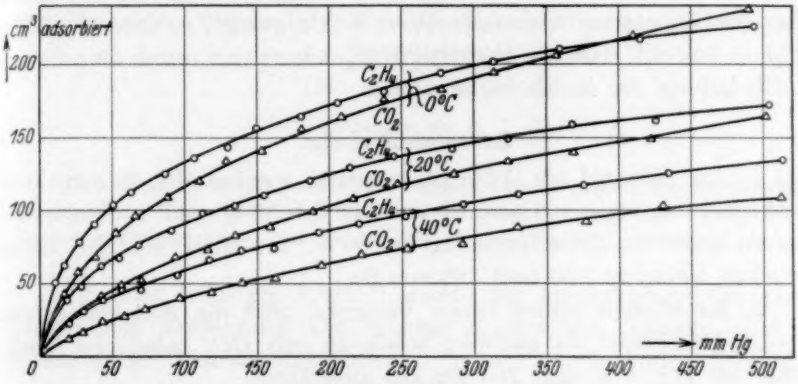


Fig. 14.

Temperaturabhängigkeit der Isothermen von den Autoren berechneten isosterischen Adsorptionswärmen sind bei gleicher Zahl adsorbierter Moleküle für C_2H_4 durchwegs grösser als für CO_2.

Ferner lassen sich Messungen von G. Claude[2]) über Adsorption von reinem H_2 und Ne an Kohle bei der Temperatur des flüssigen N_2

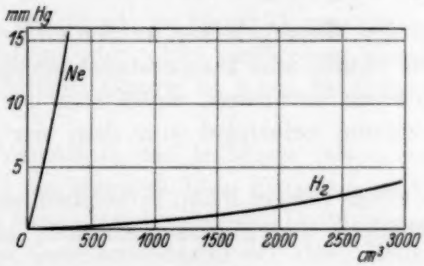


Fig. 15.

heranziehen (Fig. 15). Das Verhältnis der Anfangsneigungen der Adsorptionsisotherme von H_2 gegenüber der von Ne beträgt etwa 80 : 1, was mit ziemlicher Sicherheit auf ein grösseres Adsorptionspotential des H_2 schliessen lässt. Der Fall ist um so interessanter, als er am

[1]) A. Magnus und R. Klar, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 241. 1932.
[2]) G. Claude, C. r. **158**, 861. 1914.

ehesten mit dem Falle N_2—Ar vergleichbar ist, während bei den übrigen aufgeführten Fällen eine bevorzugte Adsorption der schwerer kondensierbaren Komponente doch immer durch ein Dipolmoment derselben (CO) oder den ungesättigten Charakter derselben (C_2H_4) verständlich wäre. Leider ist bei den Messungen von G. Claude nichts über die Entgasung der verwandten Kohle gesagt, so dass die Möglichkeit besteht, dass die bevorzugte H_2-Adsorption durch eine Sauerstoffbeladung der Kohle bedingt war.

Zusammenfassung.

1. An Silicagel als Adsorptionsmittel wurden die Adsorptionsisothermen der reinen Gase N_2 und Ar bei 89·5° und 111° abs. gemessen sowie die ihrer Gemische bei 89·5°, 111° und 163° abs. unter Drucken zwischen 100 und 700 mm Hg.

2. Es wurden ferner einige Versuche über die Adsorption von N_2—Ar-Gemischen an gasfreier sowie an mit CO_2 beladener Noritkohle bei 111° abs. und 250 mm Hg ausgeführt.

3. Die Messergebnisse an Silicagel sowie Noritkohle lassen sich deuten unter der Annahme, dass in der ersten Adsorptionsschicht N_2 bevorzugt adsorbiert wird, in den höheren Schichten dagegen Ar. N_2 besitzt an Silicagel in der ersten Schicht ein um etwa 200 cal grösseres Adsorptionspotential als Ar. Die bevorzugte N_2-Adsorption in der ersten Schicht scheint auf einer Valenzbetätigung des Adsorbens zu beruhen.

4. Auf Grund der Messergebnisse werden einige allgemeine Vorstellungen über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Gasgemischen entwickelt, wobei sich der Fall der monomolekularen Bedeckung prinzipiell von dem der polymolekularen unterscheidet.

5. Es werden einige weitere Fälle, in welchen nach früheren Messungen Adsorbierbarkeit und Kondensierbarkeit antibat verlaufen, diskutiert.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Höllriegelskreuth bei München, ausgeführt. Herrn Dr. F. Pollitzer bin ich für die Anregung zu der Arbeit sowie das Interesse bei ihrer Durchführung zu grossem Dank verpflichtet.

Über einige photochemische Reaktionen in Lösungen.

Von

L. Farkas.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 5. 7. 33.)

Es werden die Quantenausbeuten einiger photochemischer Reaktionen (Monochloressigsäurehydrolyse, Natriumacetat-, Silberacetat-, Essigsäure-, Propionsäure-Bernsteinsäurezersetzung und die der NH_3-Zersetzung in Hexanlösung) bestimmt.

In einer früheren Arbeit[1]) wurde der Mechanismus der photochemischen Zersetzung von einigen organischen Anionen und undissoziierten Säuren untersucht. In der vorliegenden Mitteilung werden die Quantenausbeuten der betreffenden Reaktionen genauer untersucht und im Zusammenhang damit noch einige andere photochemische Reaktionen in Lösungen erörtert.

Zur Ermittlung der Quantenausbeuten wurde die in Fig. 1 abgebildete Anordnung benutzt. Das Licht des zentralen Quecksilberbogens erzeugt entweder ungeschwächt, falls der Reaktionsraum I mit Wasser oder N_2 gefüllt ist, im Raum II eine photochemische Reaktion oder wirkt geschwächt durch eine lichtabsorbierende Lösung in I auf die Lösung in II ein.

Aus dem Verhältnis der Differenz des ungeschwächten und des geschwächten Umsatzes in II zum Umsatz in I kann unter bestimmten Bedingungen bei Kenntnis der Quantenausbeute der einen Reaktion die noch unbekannte Quantenausbeute (φ) ermittelt werden: Bezeichnet man nämlich die primäre Lichtintensität von der Wellenlänge λ mit $J_0 = \alpha \mathbf{E}$ (α Anzahl des absorbierten Einsteins), den molaren Extinktionskoeffizienten der in I befindlichen Substanz mit ε_I und entsprechend in II mit

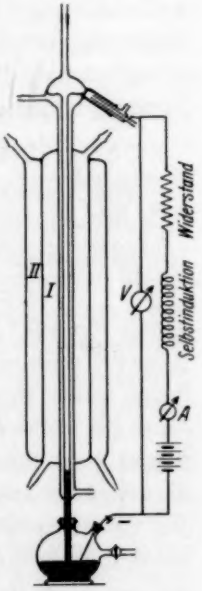


Fig. 1.

[1]) L. Farkas und O. H. Wansbrough-Jones, Z. physikal. Ch. (B) 18, 124. 1932.

ε_{II} und setzt voraus, dass der Umsatz proportional der eingestrahlten Lichtintensität ist, so gilt für den Umsatz in Molen in I

$$A = \varphi_I a \mathbf{E} \cdot (1 - e^{-\varepsilon_I d_I c_I}) \tag{1}$$

und in II ohne Vorschaltung einer lichtabsorbierenden Lösung:

$$B' = \varphi_{II} a \mathbf{E} \cdot (1 - e^{-\varepsilon_{II} c_{II} d_{II}}) \tag{2}$$

und bei Filterung des Lichtes durch die Lösung in I

$$B'' = \varphi_{II} a \mathbf{E} \cdot (1 - e^{-\varepsilon_I c_I d_I})(1 - e^{-\varepsilon_{II} d_{II} c_{II}}), \tag{3}$$

so kann aus der Gleichung

$$\frac{B'' - B'}{A} = \frac{\varphi_{II}}{\varphi_I} \cdot (1 - e^{-\varepsilon_{II} c_{II} d_{II}}) \tag{4}$$

bei Kenntnis von einem φ die noch unbekannte Quantenausbeute ermittelt werden, falls $e^{-\varepsilon_{II} d_{II} c_{II}}$ neben Eins zu vernachlässigen ist. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Absorption sowohl ohne Filterung wie mit Filterung des Lichtes bei der fraglichen Wellenlänge praktisch vollständig ist.

Für inhomogen zusammengesetztes Licht gilt die obige Betrachtung nur dann, wenn der Spektralbereich der Absorption der Lösung im Reaktionsraum II den der im Mantel I befindlichen Substanz vollständig überdeckt und die Quantenausbeute für das fragliche Spektralgebiet konstant zu setzen ist. Im folgenden waren stets durch entsprechende Wahl der Reaktionen und der Konzentrationen diese Voraussetzungen erfüllt.

1. Die Zersetzung der Monochloressigsäure.

Die Absorption der Monochloressigsäure beginnt bei etwa 2600 Å und erstreckt sich bis unterhalb der Grenze der Quarzdurchlässigkeit. Die Quantenausbeute ihrer photochemischen Hydrolyse

$$ClCHCOOH(H_2O) + h\nu \rightarrow OHCH_2COOH + HCl$$

wurde für 2537 Å von RUDBERG[1]) und FRANKENBURGER und KLINKHARDT[2]) untersucht und $\varphi = 1$ gefunden. Für kürzere Wellenlängen liegen keine Messungen vor. Da die Absorption der Monochloressigsäure die kurzwelligeren Absorptionsgebiete der einfachen organischen Säuren und Ionen im obigen Sinne vollständig überdeckt, erfüllt sie die eingangs erwähnte Voraussetzung für die hier benutzte Methode der Quantenausbeutebestimmung. Um sie zur weiteren Messung verwenden zu können, war es nur nötig, die Quantenausbeute ihrer Zersetzung auch im kurzwelligen zu bestimmen.

[1]) E. RUDBERG, Z. Physik **24**, 247. 1924. [2]) W. FRANKENBURGER und H. KLINKHARDT, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 421. 1932.

Zur Ermittlung der Quantenausbeute der Monochloressigsäurehydrolyse im Spektralbereich 1850 bis 2350 Å wurde die Abnahme der Photohydrolyse bei Vorschaltung von NH_3-Gas (als Filter) im Reaktionsraum I untersucht. Die Daten einiger Versuche sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Im Reaktionsraum II. 0·5 norm. Monochloressigsäure.

In Raum II pro sec gebildete Cl' in Molen · 10^5		Zersetzte NH_3 pro sec in Molen · 10^5	Quantenausbeute der $ClCH_2COOH$-Hydrolyse
Im Reaktionsraum I			
H_2O oder N_2	NH_2		
1·55	1·07	0·115	0·96
1·90	1·45	0·091	0·81
1·73	1·19	0·124	0·91
1·55	1·00	0·156	0·87
*0·73	*0·65	*0·025	0·84
*0·71	*0·60	*$0·026_4$	0·98
			Mittelwert: 0·9

Der Reaktionsraum I umfasste etwa 310 cm³, Reaktionsraum II etwa 400 cm³. Die mit * bezeichneten Versuche sind in einer kleineren Lampe ausgeführt, bei der „I" = 135 cm³, „II" = 185 cm³ Inhalt hatte.

Die Belichtungszeit betrug bei den einzelnen Versuchen 15 bis 30 Minuten. Die in der Tabelle 1 angegebenen Umsätze sind aus Versuchsreihen ermittelt, bei denen abwechselnd im Reaktionsraum I N_2 und NH_3 sich befand. Auf diese Weise wurden Schwankungen in der Lichtintensität der Lampe eliminiert. Die Zersetzung des Ammoniaks wurde entweder aus der Druckzunahme im Reaktionsraum I bestimmt oder indem NH_3 vom Atmosphärendruck die Lampe durchströmte und das belichtete Gas über verdünnte H_2SO_4-Lösung aufgefangen wurde. Die Quantenausbeute der Monochloressigsäurezersetzung wurde unter Zugrundelegung von $\varphi_{NH_3} = 0·25$ berechnet[1]). Die Werte streuen etwas, der Mittelwert beträgt 0·9[2]).

[1]) Siehe E. Warburg, Ber. Berl. Akad. 746. 1911 und 216. 1912 und E. O. Wiig und G. B. Kistiakowsky, J. Am. chem. Soc. **54**, 1806. 1932. [2]) Die hier angegebene Quantenausbeute der Hydrolyse ist naturgemäss auf die gesamte Anzahl der absorbierten Quanten bezogen. Die absorbierten Quanten verteilen sich aber unterhalb des Spektralbereiches von 2300 bis 1850 Å auf zwei Arten von Absorptionsspektren. Erstens auf eine bei 2600 Å einsetzende kontinuierliche Absorption der Monochloressigsäure, die zu der Hydrolyse Anlass gibt, zweitens auf ein unterhalb von 2300 Å einsetzendes Kontinuum, das von der Absorption der Carboxyl-

Da die Umsätze in unserer Versuchsanordnung sehr gross waren und daher die Dunkelzersetzung der Monochloressigsäure auch in Gegenwart von Alkali neben der Lichtreaktion vernachlässigt werden konnte, wurde auch der Einfluss von Alkali auf die Quantenausbeute untersucht. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 2.

Belichtungszeit in Min.	Im Reaktionsraum I	Im Reaktionsraum II	$Ag^{\cdot}$-Verbrauch von 10 cm³ belichteter Lösung
20	H_2O	$ClCH_2COOK$ (0·5 norm.)	5·6 cm³ $^1/_{10}$ norm.
20	H_2O	$ClCH_2COOH$ (0·5 „)	5·3 cm³ $^1/_{10}$ „
20	H_2O	$ClCH_2COOK$ (0·5 „) + (0·4 norm.) KOH	5·1 cm³ $^1/_{10}$ „
20	H_2O	$ClCH_2COOH$ (0·5 „)	5·3 cm³ $^1/_{10}$ „

Die Abweichungen sind innerhalb der Fehlergrenze; ein entscheidender Einfluss der OH'-Ionenkonzentration scheint nicht vorzuliegen[1]). Die Absorption des Lichtes bewirkt wahrscheinlich eine unmittelbare Reaktion mit dem angelagerten H_2O nach

$$\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\ \begin{matrix} CH_2COOH \\ OH \end{matrix} + h\nu \rightarrow OHCH_2COOH + HCl$$

und es ist offenbar gleichgültig für die Häufigkeit dieses Prozesses, ob er an der freien Säure oder ob er am Ion stattfindet. Es sei aber betont, dass die Hydrolyse im Dunkeln sicher nach einem anderen Mechanismus vor sich geht und nur bei der Lichtabsorption aufgenommene grosse Energie ermöglicht es, den an sich mit kleiner Wärmetönung verlaufenden Austausch von $Cl—OH$ in einem Akt

gruppe herrührt, die sich der ersteren überlagert. Diese letztere führt wahrscheinlich in Analogie zur Essigsäurezersetzung in erster Linie zur Bildung von $CO_2 + CH_3Cl$. Durch die Überlagerung dieser zwei, zu verschiedenen Zersetzungsprodukten führenden Absorptionsspektren ist die Bestimmung der Quantenausbeute der einzelnen Prozesse nicht ohne weiteres möglich und, soweit unsere Quantenausbeute von 0·9 der Hydrolyse eine reelle Unterschreitung der Quantenausbeute 1 bedeutet, könnte dies daher rühren, dass ein Teil der absorbierten Quanten in dem von uns untersuchten Spektralbereich nicht für die Hydrolyse verwendet wird. Bei 2537 findet dagegen ausschliesslich die Hydrolysenreaktion statt, 0·9 ist also eine untere Grenze der Quantenausbeute der Hydrolyse, unterhalb 2300 Å.

[1]) Von Rudberg (loc. cit.) bei der Bromessigsäurehydrolyse gefundene OH'-Abhängigkeit der Quantenausbeute ist auch sehr gering und fraglich, ob sie als reell anzusehen ist.

herbeizuführen. Derartige Lichtreaktionen, bei denen eine verhältnismässig komplizierte Umlagerung in einem Akt vor sich geht, scheinen häufig bei der Lichtabsorption komplizierter Stoffe einzutreten[1]).

2. Die Zersetzung des Acetations.

Die Quantenausbeute der Zersetzung des Ions wurde am Natriumacetat und an Silberacetatlösungen untersucht. Nach FRANCK und HABER[2]) verläuft die primäre Spaltung des Ions

$$CH_3COOH'(H_2O)+h\nu \rightarrow CH_3COO+H+OH'$$

stets mit der Quantenausbeute 1, so dass es sich bei Ermittlung der Zersetzungsausbeute um die Bestimmung der Geschwindigkeiten der miteinander konkurrierenden Sekundärreaktionen handelt. Im Falle des neutralen Natriumacetats sind es in der Hauptsache die folgenden zwei (nur stöchiometrisch betrachteten) Reaktionen

$$CH_3COO+H \rightarrow CH_3COO'+H'$$

und

$$H+CH_3COO \rightarrow CH_4+CO_2.$$

Die Zersetzung des Natriumacetats wurde durch Auffangen des gebildeten Methans bestimmt. In I befand sich H_2O oder 1 norm. Natriumacetat (p_H der Lösung 8·5), in II 0·5 bis 1 norm. Monochloressigsäure. Die Quantenausbeute des entwickelten Methans ergab sich im Mittel zu 0·05 (±20%). Demnach ist die Rückbildungsreaktion etwa 20mal so schnell wie die zu CH_4 und CO_2 führende Reaktion.

Zum Nachweis, dass die Zersetzung des Ions bei günstigen Bedingungen auch mit grösserer Quantenausbeute erfolgen kann, wurde verdünnte Silberacetatlösung belichtet, bei denen zu erwarten war, dass mit der Rückbildungsreaktion unter Umständen die Reaktion

$$Ag'+H \rightarrow Ag+H'$$

in Konkurrenz tritt. Diese Reaktion verläuft, soweit man abschätzen kann, mit positiver Wärmetönung. (Die Differenz der Ionisierungsspannungen von J_H—J_{Ag} beträgt 6 Volt, die Differenz der Hydrata-

[1]) Es sei verwiesen auf die photochemische Zersetzung der Aldehyde und Ketone die von R. G. W. NORRISH und F. W. KIRKBRIDE (Trans. Farad. Soc. **27**, 404. 1931) untersucht wurde und auf die in der zitierten Arbeit von L. FARKAS und O. H. WANSBROUGH-JONES behandelten Fall der Essigsäurezersetzung im Gaszustand. Die von H. W. CASSEL (Z. physikal. Ch. **92**, 113. 1918) beobachtete Lichtreaktion von $ClCH_2COOH$ in Alkohollösung zu $CH_3COOH+HBr+CH_3CHO$ wird wahrscheinlich auch mit einem angelagerten Alkoholmolekül vor sich gehen.

[2]) FRANCK und HABER, Ber. Berl. Akad. **1931**, 250.

tionswärme $H_{H^+} - H_{Ag^+} = 6{\cdot}2$ Volt), und da sie ebenfalls in einem reinen Ladungsaustausch[1]) besteht, hat sie Chancen, mit der schnellen Rückbildung in Konkurrenz zu treten. In der Tat beobachtet man bei der Belichtung von Silberacetatlösung eine Fällung von metallischem Silber. Es wurden etwa 0·01 bis 0·05 norm. Silberacetatlösung belichtet, die praktisch vollständig in Ionen gespaltet sind. Die Quantenausbeute der Silberfällung konnte nur ungenau bestimmt werden; denn schon in den ersten Minuten der Bestrahlung ändert die Lösung infolge des ausscheidenden Silbers ihre Durchlässigkeit. Die aus der Abnahme des Silbertiters und durch Bestimmung des ausgeschiedenen Silbers ermittelten Quantenausbeuten schwanken um 10 %[2]). Die mit 0·1 Quantenausbeute verlaufende Silberfällung scheint also zu zeigen, dass tatsächlich die Rückbildungsreaktion durch geeignete Reaktionen des primär gebildeten H-Atoms benachteiligt werden kann.

3. Die Quantenausbeute der Essigsäure-, Propionsäure- und Bernsteinsäurezersetzung.

Die Versuche wurden mit etwa 0·5 mol. Lösungen ausgeführt und die Zersetzung durch Titration der Acidität vor und nach dem Versuche bestimmt. Im Reaktionsraum I befand sich die Säurelösung oder H_2O, im Reaktionsraum II 1·0 bis 1·5 norm. Monochloressigsäure.

In Tabelle 3, 4 und 5 sind einige Beispiele aus dem Versuchsmaterial mitgeteilt.

Die Quantenausbeuten der einzelnen Reaktionen sind also nicht grösser als Eins und stehen im Einklang mit dem in der zitierten Arbeit für die Zersetzung der Säuren vorgeschlagenen Mechanismus. Nach diesem findet die Zersetzung am Einzelmolekül statt und führt direkt zu abgesättigten Molekülen. Die Quantenausbeute bezogen auf zersetzte Säure kann demnach höchstens Eins betragen und muss

---

[1]) Nach Haber und Wansbrough-Jones (Z. physikal. Ch. (B) 18, 103. 1932) verlaufen die Reaktionen mit reinem Ladungsaustausch ohne nennenswerte Aktivierungswärme. [2]) Zu bemerken ist, dass eine Silberfällung in geringem Umfange auch bei Filterung des auf die Silberacetatlösung einwirkenden Lichtes durch 5 norm. Natriumacetat (oder 1 norm. $ClCH_2COOH$) vor sich geht als Zeichen dafür, dass neben der erwähnten Reaktion $Ag^+ + H \rightarrow Ag + H^+$ vielleicht auch die Zersetzung von assoziierten Acetatmolekülen (deren Absorption längerwellig sein muss als die des Acetations) die Silberfällung liefert. Diese im längerwelligen Spektralbereich stattfindende Silberfällung beträgt jedoch nur den zehnten Teil der Gesamtfällung und wurde nicht näher untersucht.

Tabelle 3. Essigsäurezersetzung in wässeriger Lösung.

Belichtungszeit in Min.	Im Reaktionsraum I	Umsatz/sec in Molen · 10^5 I	Im Reaktionsraum II	Umsatz/sec in Molen · 10^5 II	Quantenausbeute
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	1·53	0·47
15	Essigsäure 0·36 norm.	0·422	$ClCH_2COOH$	0·73	
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	1·28	0·36
15	Essigsäure 0·7 norm.	0·176	$ClCH_2COOH$	0·83	
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	1·98	0·46
15	Essigsäure 0·5 norm.	0·635	$ClCH_2COOH$	1·01	
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	2·14	0·50
15	Essigsäure	0·583	$ClCH_2COOH$	1·07	
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	*0·92[1]	0·47
15	Essigsäure	0·156	$ClCH_2COOH$	*0.45	

Mittel: 0·45

Tabelle 4. Propionsäurezersetzung in wässeriger Lösung.

Belichtungszeit in Min.	Im Reaktionsraum I	Umsatz/sec in Molen · 10^5 I	Im Reaktionsraum II	Umsatz/sec in Molen · 10^5 II	Quantenausbeute
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	1·98	1·0
15	Propionsäure	1·30	$ClCH_2COOH$	0·81	
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	1·70	1·03
15	Propionsäure	1·15	$ClCH_2COOH$	0·64	
15	Propionsäure	1·87	$ClCH_2COOH$	1·07	0·9
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	2·92	0·98
15	Propionsäure	1·35	$ClCH_2COOH$	1·70	

Mittel: 1·0

Tabelle 5. Bernsteinsäuresersetzung in wässeriger Lösung.

Belichtungszeit in Min.	Im Reaktionsraum I	Umsatz/sec in Molen · 10^5 I	Im Reaktionsraum II	Umsatz/sec in Molen · 10^5 II	Quantenausbeute
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	3·06	0·37
15	Bernsteinsäure	0·78	$ClCH_2COOH$	1·15	
15	Bernsteinsäure	0·91	$ClCH_2COOH$	1·07	0·43
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	2·96	
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	2·52	0·42
15	Bernsteinsäure	0·76	$ClCH_2COOH$	0·91	
15	H_2O	—	$ClCH_2COOH$	2·52	0·40
15	Bernsteinsäure	0·66	$ClCH_2COOH$	1·05	

Mittel: 0·4

[1]) Versuche mit * wurden in einer kleineren Lampe ausgeführt.

unabhängig sein von der Säurekonzentration. Die Abweichung von $\varphi = 1$ nach unten hin rührt daher, dass das absorbierte Lichtquant in einem gewissen Prozentsatz der Fälle, noch vor dem Einleiten der Zersetzungsreaktion, durch Stösse der umgebenden Moleküle in Wärme umgewandelt wird. Was die Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeute anlangt, so scheinen, wie die Versuche zeigten, die Ausbeuten der Zersetzungen bei Verringerung der Säurekonzentration kleiner zu sein. Dieses Absinken der Quantenausbeute ist jedoch nicht reell, sondern ist durch folgenden Umstand bedingt: Bei geringerer Konzentration der Säure steigt der prozentuale Anteil der ionisierten Moleküle an und da diese einerseits (beim Schwerpunkt der Lichtintensität) einen grösseren Extinktionskoeffizienten, andererseits aber eine geringere Quantenausbeute ihrer Zersetzung aufweisen als die undissoziierte Säure, täuscht ihre, bei sinkender Säurekonzentration immer mehr ins Gewicht fallende Absorption ein Abfallen der Quantenausbeuten vor.

4. Die Zersetzung von NH_3 in Hexan.

Die von Ley und Arends[1]) gemessene Absorption von NH_3 in Hexanlösung ist sehr ähnlich dem des gasförmigen Ammoniaks. Die Prädissoziationsbanden des NH_3 sind in Hexanlösung allerdings vollständig „verschmiert", aber es lässt sich vermuten, dass der Primärprozess auch in der Lösung nach

$$NH_3 + h\nu \rightarrow NH_2 + H$$

verläuft, an die sich in der Hexanlösung jedoch andere Folgereaktionen anschliessen können als in der Gasphase.

Zur Untersuchung der NH_3-Zersetzung in Hexanlösung wurde der Reaktionsraum I mit reinstem Hexan gefüllt, im langsamen Tempo mit NH_3 durchströmt und in einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Messzylinder geleitet. Auf diese Weise war das Hexan stets mit NH_3 gesättigt und das ganze im Laufe der Belichtung frei gewordene Gas konnte aus dem Hexan entfernt und auf seine Zusammensetzung untersucht werden. Die Versuche ergaben als Reaktionsprodukt fast reines H_2 (mindestens 95 % H_2, im Rest Spuren von N_2 und Kohlenwasserstoffe). Die Quantenausbeute in bezug auf gebildetes H_2 hatte die Grössenordnung 0·3 (Mittelwert aus mehreren Versuchen) und wurde aus der Abnahme der Hydrolyse der Mono-

[1]) H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) **17**, 177. 1932.

chloressigsäure im Raum II bei Vorschaltung von NH_3-Hexanlösung in I und aus der entwickelten Menge des H_2 berechnet.

Es zeigt sich also, dass bei der Belichtung von NH_3 in Hexanlösung, im Gegensatz zur Zersetzung im Gaszustand, kein freier Stickstoff (in nennenswertem Umfange) entsteht, so dass die Folgereaktionen, die sich an den Primärprozess der Lichtabsorption anschliessen, in diesem Fall anders sein müssen als im Gaszustand. Für das Ausbleiben der N_2-Entwicklung wäre es am naheliegendsten, die Bildung von Hydrazin oder Amin anzunehmen. Zur quantitativen Bestimmung der eventuell vorhandenen stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte wurde daher das belichtete Hexan einer fraktionierten Destillation unterworfen und der höchstsiedende Fraktionsrückstand (oberhalb von 69°) auf Stickstoff analysiert. Die Daten eines solchen Versuches sind die folgenden: 90 g belichtetes, mit NH_3 gesättigtes Hexan ergab nach 2 Stunden Belichtungszeit 61 cm^3 H_2 und 0·84 g Fraktionsrückstand mit $6^0/_{00}$ N-Gehalt ($=4{\cdot}3\ cm^3$ N_2). In welcher Form dieser gebundene Stickstoff vorliegt, wurde nicht weiter untersucht, für uns ist es wichtig, dass die obigen Zahlen deutlich zeigen, dass der Hauptteil des Wasserstoffes (rund 80 %) bei der Belichtung ohne äquivalente (freie oder gebundene) Stickstoffbildung entsteht. Dies ist nur so möglich, dass der entwickelte Wasserstoff im wesentlichen bei der Zersetzung des Hexans entsteht, etwa in der Art, dass im Endeffekt eine durch NH_3 „sensibilisierte" Reaktion nach dem Schema

$$C_6H_{14} + NH_3 + h\nu \rightarrow C_6H_{13} + {}^1/_2 H_2 + NH_3$$

vor sich geht. Derartige Reaktionen sind dadurch möglich, dass die NH_3-Moleküle bei der Lichtabsorption anstatt (wie im Gaszustand) in Radikale zu zerfallen, ihre Energie auf ein während des Absorptionsaktes anstossendes Hexanmolekül übertragen und dadurch die Spaltung des letzteren bewirken. Dass die Ausbeute an der Zersetzung des Lösungsmittels so gross ist, scheint doppelte Ursache zu haben. Erstens ist in Flüssigkeiten naturgemäss die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das Molekül beim Absorptionsakt im Stosszustand mit dem Lösungsmittel sich befindet, nahezu 100 %, zweitens aber ist für die Wechselwirkung des energiereichen NH_3 und Hexan etwas mehr Zeit als die Dauer des Elektronensprunges (10^{-15} sec) zur Verfügung. Das NH_3-Molekül absorbiert nämlich in einem Prädissoziationsspektrum und dies bedeutet, dass die Spaltung des isolierten Moleküls nur nach einer Zeit von der Grössenordnung 10^{-13} sec erfolgen würde,

etwa in der Weise, dass die Bindung zwischen NH_2-H durch Auseinanderschwingen getrennt wird. Während dieser Zeit stossen eine Reihe von Hexanmolekülen an das in Spaltung begriffene NH_3-Molekül und können seine Lichtenergie abführen. Erfolgt die Absorption in einem kontinuierlichen Spektrum, so ist die Trennung des Moleküls „nach dem Elektronensprung" sozusagen beendet, und in solchen Fällen ist eine sensibilisierte Zersetzung des stossenden Moleküls wahrscheinlich viel seltener. Man könnte von diesem Standpunkt die Jodwasserstoffzersetzung im Hexan der NH_3-Zersetzung gegenüberstellen, indem HJ entsprechend der echt kontinuierlichen Absorption in Hexanlösung geradeso zersetzt wird, wie im Gaszustand[1]), während im Falle des NH_3 hauptsächlich eine sensibilisierte Zersetzung des Hexans stattfindet. Weitere Versuche können erst zeigen, ob der Fall der NH_3 in dem Sinne verallgemeinerungsfähig ist, dass in allen Fällen, bei denen die Absorption in einem Prädissoziationsspektrum erfolgt, vorwiegend statt der Zersetzung des lichtabsorbierenden Moleküls die Zersetzung des Lösungsmittels (sofern natürlich die absorbierte Energie ausreicht) stattfindet.

In wässeriger Lösung ist das Absorptionsspektrum des Ammoniaks[2]) stark nach kürzeren Wellen verschoben. Da in einigermassen konzentrierten NH_3-Lösungen jedoch ohne Zweifel das undissoziierte (hydratisierte) NH_3 der absorbierende Bestandteil ist, war es von Interesse, nach einer photochemischen Zersetzung zu suchen. Der Primärprozess, den wir am naheliegendsten auch als

$$NH_3+h\nu \rightarrow NH_2+H$$

annehmen können, führt jedoch chemisch, wie Versuche zeigten, zu keinem Ergebnis. Es findet vollständige Rückbildung statt, indem NH_3-Lösung 0·5 bis 12 norm. auch nach stundenlangem Belichten keine Veränderung aufweist[3]). Nach obigem müssen wir annehmen, dass die absorbierte Lichtenergie durch die stärkere Kopplung von NH_3-H_2O auf mehrere Moleküle verteilt wird und infolgedessen der Erzeugung weiterer chemischer Reaktionen verloren geht.

---

[1]) Siehe E. Warburg und W. Rump, Z. Physik **47**, 305. 1928. [2]) Siehe Ley und Arends, loc. cit. [3]) Zu den Versuchen wurde Kahlbaumsche NH_3-Lösung mit „Garantieschein verwendet. NH_3-Lösungen „zur Analyse" zeigten nach längerem Belichten eine Gelbfärbung, die offenbar durch Zersetzungsprodukte von organischen Verunreinigungen (Pyridin?) hervorgerufen wurde.

Zusammenfassung.

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es gestattet, durch Messung des Umsatzes bei einer photochemischen Reaktion mit bekannter Quantenausbeute, mit und ohne Filterung des einwirkenden Lichtes durch ein photochemisch empfindliches System (Gas oder Lösung) die Quantenausbeute bei den letzteren zu bestimmen.

1. Die Hydrolyse der Monochloressigsäure

$$ClCH_2COOH(H_2O)+h\nu \rightarrow HCl+OHCH_2COOH$$

verläuft in einem Akt, und zwar unterhalb 2300 Å mit einer Quantenausbeute von $\varphi = 0{\cdot}9$. Die Quantenausbeute ist unabhängig vom p_H.

2. Die Zersetzung des Acetations, die nach der FRANCK-HABERschen Theorie im Primärprozess zu

$$CH_3COOH'(H_2O)+h\nu \rightarrow CH_3COO+HO'+H$$

führt (Quantenausbeute 1), gibt zu zwei Folgereaktionen Anlass

$$CH_3COO+H \rightarrow CH_3COO'+H'$$

und

$$H+CH_3COO \rightarrow CH_4+CO_2,$$

in denen die erstere mit der Ausbeute $0{\cdot}95$, die zweite mit $0{\cdot}05$ (bei $= 8{\cdot}5$ p_H der Lösung) verläuft. Die erstere Reaktion wird benachteiligt, wenn die primär entstehenden H-Atome in Silberacetat nach

$$H+Ag' \rightarrow H'+Ag$$

reagieren können.

3. Die Quantenausbeuten der Essigsäure-, Propionsäure- und Bernsteinsäurezersetzung (Spektralgebiet 2300 bis 1850 Å) werden bestimmt. Sie betragen $0{\cdot}45$, $1{\cdot}0$ und $0{\cdot}4$.

Die Belichtung von NH_3 in Hexanlösung führt zu einer „sensibilisierten" Zersetzung des Hexans, das NH_3-Molekül selber wird nicht angegriffen.

Herrn Geheimrat HABER möchte ich auch an dieser Stelle für seine grosse Unterstützung und für vielseitige Anregungen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Einfluss des Lösungsmittels auf Reaktionsgeschwindigkeiten.

Von

Gertrud Buthmann[1]).

(Aus dem Institut für physik. Chemie und Elektrochemie an der Universität Kiel.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 7. 33.)

Es wird die Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln am System Chloral—Alkohol gemessen und der Einfluss des Solvens auf die Geschwindigkeit diskutiert.

Über den Einfluss des Solvens auf Reaktionsgeschwindigkeiten liegt nur wenig quantitatives Material vor. Da die Umsetzung von Chloral mit Alkoholen in den verschiedenen Lösungsmitteln mit gut messbaren Geschwindigkeiten verläuft und optisch leicht verfolgbar ist, haben wir uns als Ziel gesetzt, an Hand dieser Reaktion einen Beitrag zu dem oben erwähnten Problem zu geben.

In der Dissertation von VOLKERT[2]) wurde gezeigt, dass bei der Bildungsgeschwindigkeit der Chloralalkoholate der polare Charakter der Lösungsmittelmoleküle eine ausschlaggebende Rolle spielt und die Vermutung bestätigt, dass zwischen Dipolmoment des Lösungsmittels und Reaktionsgeschwindigkeit unter gewissen Voraussetzungen leicht erkennbare Beziehungen bestehen. Am Beispiel der Reaktion Chloral + Alkohol $\rightleftarrows$ Chloralalkoholat sollen diese Beziehungen etwas weitergehend diskutiert werden. Die erforderlichen neuen Messungen wurden bei ($21 \pm 0{\cdot}3°$ C) ausgeführt[3]). Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen und den Figuren zusammengestellt.

Wir betrachten zuerst eine Gruppe von Lösungsmitteln, deren Moleküle keine permanenten elektrischen Dipolmomente tragen. Unter diesen ist als erstes das schwer polarisierbare Hexan zu nennen. Hier verläuft die Reaktion relativ schnell, wie sich aus Tabelle 1

---

[1]) Diese Arbeit ist die IX. einer Untersuchungsreihe über die Absorption der *CO*-Derivate. Die VIII. Veröffentlichung siehe W. HEROLD, Z. physikal. Ch. (B) **18**, 265. 1932. Dort siehe ältere Arbeiten. [2]) G. VOLKERT, Diss., Kiel 1933. [3]) Messmethoden siehe HEROLD-WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 165. 1931 und G. VOLKERT, loc. cit.

und Fig. I, 4 ergibt. Das ist so zu verstehen, dass infolge der geringen Wirkung der zwischenmolekularen Kräfte zwischen Lösungsmittel und gelöstem Aldehyd bzw. Alkohol die reaktionsfähige *CO*- bzw. *OH*-Gruppe kaum merklich solvatisiert sein dürften. Das Gleichgewicht zwischen Chloral und Alkohol stellt sich bereits nach sehr kurzer Zeit ein. Ganz ähnlich wie Hexan verhält sich Cyclohexan, das wie Hexan nicht polar und ebenfalls schwer polarisierbar ist. Geringer ist die Reaktionsgeschwindigkeit bereits in dem ebenfalls dipollosen Tetrachlorkohlenstoff.

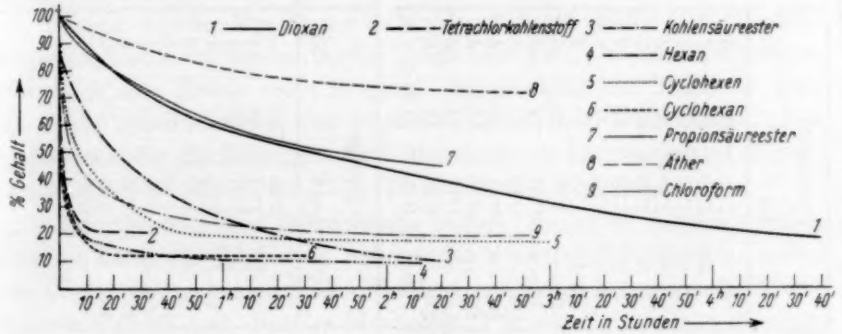


Fig. 1.

Wesentlich langsamer als in den beiden eben genannten Lösungsmitteln verläuft die Reaktion in dem gleichfalls dipollosen Cyclohexen. Die Ursache dieses Verhaltens des Cyclohexens ist in der durch die Doppelbindung bedingten grösseren Polarisierbarkeit des Cyclohexens zu suchen, derzufolge eine Verstärkung der durch Dispersions- und Induktionseffekte bedingten zwischenmolekularen Kräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem bestehen muss.

Ganz anders als in diesen nicht polaren Lösungsmitteln verlaufen die Reaktionen in Solventien, deren Moleküle permanente elektrische Dipolmomente haben, wie z. B. in Äther. Dieser kann als praktisch nicht assoziiert angesehen werden. Da aber die Äthermoleküle Dipolmomente in der Grösse von $1{\cdot}1 \cdot 10^{-18}$ e. s. E., die des Halbacetals aus Chloral und Äthanol ebenfalls Momente zwischen 1 und $3 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. haben, sind wohl stärkere Solvatationswirkungen auf die gelösten Dipolmoleküle anzunehmen. Äther wirkt dementsprechend wie die meisten Dipollösungsmittel auf das gelöste Molekül stark entassoziierend, setzt also die Assoziation der gelösten Substanz, d. h.

Tabelle 1. Zeitabhängigkeit des Chloralgehaltes (gemessen in Prozent relativer Anfangskonzentration) des Systems Chloral + Äthanol in verschiedenen Lösungsmitteln.

Hexan				Cyclohexan				Cyclohexen				Tetrachlorkohlenstoff			
Zeit	log k′	%	Nr.	Zeit	log k′	%	Nr.	Zeit	log k′	%	Nr.	Zeit	log k′	%	Nr.
0	1·58	100	—	0	1·58	100	—	0	1·62	100	6	0	1·605	100	0
55″	1·305	53	2	1′ 16″	1·11	34	1	1′ 25″	1·45	67	2	50″	1·30	49·5	2
2′ —	1·20	42	1	2′ 58″	0·975	25	1	1′ 45″	1·41	62	1	1′ 45″	1·21	40·5	1
2′ 30″	1·11	34	2	5′ —	0·93	22·5	1	3′ 55″	1·32	50	2	5′ 09″	1·04	27	2
4′ 22″	1·02	27·5	2	7′ 23″	0·89	20·5	1	5′ 35″	1·29	47	1	8′ 10″	0·96	22·5	2
5′ 50″	0·96	24	3	14′ 18″	0·67	12·5	2	8′ 25″	1·23	41	2	9′ 10″	0·92	20·5	1
6′ 54″	0·89	20·5	2	18′ 48″	0·63	11·3	2	9′ 40″	1·22	40	1	11′ 50″	0·95	22	2
8′ 15″	0·84	18	2	25′ —	0·63	11·3	2	12′ 40″	1·16	35	2	15′ —	0·92	20·5	2
11′ 12″	0·82	17	3	40′ —	0·63	11·3	3	22′ —	1·08	29	3				
17′ 10″	0·76	15	3	53′ —	0·63	11·3	3	45′ —	0·85	17	3				
22′ 10″	0·73	14	3	∞	0·63	11·3	4	62′ —	0·82	16	3				
∞	0·54	9·1	4					100′ —	0·81	15·5	4				
								122′ —	0·75	13·5	4				
								152′ —	0·77	14	4				
								210′ —	0·76	14	5				
								∞	0·68	11·5	5 + 6				

Kohlensäureester				Propionsäureester				Dioxan				Chloroform			
Zeit	log k′	%	Nr.	Zeit	log k′	%	Nr.	Zeit	log k′	%	Nr.	Zeit	log k′	%	Nr.
0	1·60	100	—	0	1·60	100	—	0	1·65	100	—	0	1·65	100	
1′ 15″	1·50	80	2	2′ 41″	1·54	87	3	3′ 24″	1·57	84	1	1′ 16″	1·49	68·71	
3′ 20″	1·45	71	2	12′ —	1·51	81	3	6′ 14″	1·57	82·5	1	2′ 01″	1·45	63·1	
6′ 15″	1·42	66	2	21′ 30″	1·465	72·5	4	10′ 11″	1·56	82	1	4′ 43″	1·35	50·2	
8′ 05″	1·40	63	2	32′ —	1·44	69	4	33′ —	1·43	61	2	8′ 48″	1·23	[38·1]	
9′ 50″	1·38	60·3	2	41′ 30″	1·41	64·5	4	120′ —	1·22	47	3	9′ 05″	1·26	40·8	
24′ 54″	1·22	41·7	3	53′ —	1·36	57·5	5	204′ —	1·00	22·4	4	14′ 09″	1·23	38·1	
31′ 55″	1·16	36·5	3	65′ —	1·33	53·8	5	275′ —	0·84	15·5	5	17′ 03″	1·22	37·2	
38′ 10″	1·10	31·7	3	75′ —	1·30	50	5	445′ —	0·50	7·1	6	20′ 25″	1·12	30·0	
84′ 40″	0·81	16·3	4	96′ —	1·28	48	6	670′ —	0·36	5·1	7	21′ —	0·92	[18·7]	
140′ —	0·54	8·7	5	141′ —	1·21	41	7	∞	0·13	3·0		21′ 46″	1·180	33·9	
∞	0·17	3·0	6	224′ —	1·08	30	8					30′ 45″	1·118	30·0	
				325′ —	1·02	26·5	8					47′ 20″	1·050	25·2	
												∞	0·92	18·7	

die Konzentration an Doppelmolekülen Aldehyd + Aldehyd, Alkohol + Alkohol und Aldehyd + Alkohol, erheblich herab. Die Zahl der vorhandenen Komplexe aus gelösten Molekülen wird also in Äther bei gleicher Konzentration der gelösten Anteile geringer sein als in Hexan. Nimmt man an, dass in beiden Lösungsmitteln eine gleichstabile Vorverbindung aus Aldehyd und Alkohol als erste Reaktionsstufe auftritt, dann folgt, dass die Bildung des Chloralalkoholates in Äther langsamer verlaufen muss als in Hexan[1]). Dieser Erwartung entsprechen, wie Tabelle 1 und Fig. I, 8 erkennen lassen, die experimentellen Befunde.

Weiter wurden Messungen in Kohlensäureäthylester und Propionsäureäthylester vorgenommen[2]). Auch hier verläuft die Reaktion im Vergleich zum Hexan recht langsam, entsprechend der Tatsache, dass die Ester Dipolmomente von ähnlicher Grösse wie Äther haben. Das gleiche wie für die Ester gilt für Chloroform als Lösungsmittel (Dipolmoment $= 1{\cdot}05 \cdot 10^{-18}$ e. s. E.). Tabelle 1 und Fig. I, 7_3.

Einer gesonderten Betrachtung bedarf Dioxan als Lösungsmittel. Dioxan kann als doppeltes Äthermolekül betrachtet werden, wobei die Verknüpfung beider Molekülhälften zur Folge hat, dass das Molekül als Ganzes fast dipollos erscheint. Für die Solvatationswirkung ist zu beachten, dass die beiden Ätherteilmomente, die bei der Betrachtung des Gesamtmomentes fast oder vollständig kompensiert erscheinen, in der Solvatationswirkung einzeln wirksam sein werden. Dem entspricht der experimentelle Befund, nach dem Dioxan als Lösungsmittel in die Reihe der Dipolsubstanzen eingeordnet werden muss. Auch beim Tetrachlorkohlenstoff ist (neben der im Vergleich zu Hexan grossen Polarisierbarkeit) zu beachten, dass hier das Gesamtmoment erst durch intramolekulare Kompensation mehrerer relativ grosser Bindungsmomente zustande kommt. Doch ist hier die

---

[1]) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist weiter abhängig von der Reaktionsbereitschaft der Reaktionsteilnehmer. Da das Chloral, der Alkohol, die Vorverbindung Chloral + Alkohol und das Chloralalkoholat polar sind, und daher im polaren Äther stark solvatisiert sein werden, sind die Moleküle von einer Wolke zwischenmolekular gebundener Äthermoleküle umgeben, die die Häufigkeit einer Stossanregung herabsetzen. Die Reaktion muss in Äther aus diesem Grunde ebenfalls langsamer laufen als etwa in Hexan. Dass die Reaktion in mindestens zwei Stufen abläuft, erhellt aus dem zeitlichen Verlauf der Reaktion. Siehe demnächst erscheinende diesbezügliche Arbeiten von Gertrud Buthmann und Gertrude Wiss.

[2]) Oxalsäureäthylester, in dem ebenfalls Messungen ausgeführt werden sollten, absorbiert bereits bei so langen Wellen, dass eine Untersuchung nicht möglich war.

räumliche Konzentration innerhalb des Moleküls grösser als in Dioxan, in dem beide Ätherteilmomente relativ weit auseinander liegen. Dem entspricht es, dass Dioxan sich unter die Dipolsubstanzen, Tetrachlorkohlenstoff dagegen sich mehr unter die dipollosen Substanzen einordnet.

Es zeigt sich also im ganzen das Bild, dass die Reaktion Chloral + Alkohol $\rightleftarrows$ Acetal in den nicht polaren und schwer polarisierbaren Lösungsmitteln Hexan und Cyclohexan am schnellsten verläuft. Der Übergang zu dem polarisierbaren Cyclohexen bewirkt eine deutliche Verzögerung der Reaktion. In polaren Lösungsmitteln ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch wesentlich geringer. Dabei ist es unerheblich, ob durch ein zweites, gleichgrosses, aber räumlich weit entferntes Teilmoment (Dioxan) das Molekül als Ganzes unpolar wird.

Eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Änderung der Aktivierungsenergie (also von der Bandenlage) ist innerhalb der Messfehler nicht feststellbar.

Über den polaren Aufbau der Moleküle und die Natur der Nebenvalenzkräfte[1]).

Von

Günther Briegleb.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 7. 33.)

Zur Festlegung allgemeiner Richtlinien für eine physikalische Deutung der Restaffinitätskräfte wird davon ausgegangen, dass in den meisten Fällen zwischen denen die Realität der Gase bedingenden VAN DER WAALSschen Kräften und den bei Molekülverbindungen auftretenden Nebenvalenzkräften nur ein quantitativer Unterschied besteht. In diesem Sinne wird ein allgemeines Schema entworfen über die bei Molekülverbindungen möglichen Bindungsarten. Bevor daran gedacht werden kann, alle Erscheinungen der Molekülverbindungschemie in dieses Schema einzuordnen, muss — abgesehen von notwendigen umfangreichen, vor allem physikalischen Untersuchungen an Molekülverbindungen — noch einiges Prinzipielles über zwischenmolekulare Wechselwirkung der Moleküle im allgemeinen gesagt werden. Es werden zunächst unter vorwiegender Berücksichtigung des Gaszustandes die Voraussetzungen diskutiert, wie es vom Molekülbau abhängt, dass die Moleküle mit LONDON- oder Dipolkräften in Wechselwirkung treten und wie dies im Einklang steht mit den Ergebnissen der grundlegenden WOHLschen Arbeiten über das Verhalten der Normalstoffe und assoziierten Stoffe im Gaszustand.

Teil I.

Über VAN DER WAALSsche Kräfte und die Natur der bei Molekülverbindungsbildung auftretenden Restaffinitäten.

I. Allgemeines über Notwendigkeit und Möglichkeiten einer physikalischen Deutung der Natur der Nebenvalenzkräfte.

Die Tatsache, dass valenzmässig abgesättigte Moleküle Kräfte aufeinander ausüben, wurde schon recht früh erkannt und gab den Anlass zur Einführung der klassischen VAN DER WAALSschen Attraktionskonstanten, die die Möglichkeit einer einheitlichen Behandlung des gasförmigen und flüssigen Zustandes in allen Druck- und Temperaturbereichen schuf.

Aber nicht nur auf physikalischer, sondern auch auf chemischer Seite erregte die Erscheinung zwischenmolekularer Kraftwirkungen

[1]) IV. Mitteilung über zwischenmolekulare Kräfte.

besonderes Interesse. Man bezeichnete solche Kraftwirkungen, die nicht mit der „Valenzstrichchemie" zu vereinbaren waren, mit Nebenvalenz- oder Restaffinitätsbetätigung und machte diese für das Zustandekommen der zahlreichen Molekülverbindungen verantwortlich.

Es ist notwendig, die von physikalischer Seite gemachten Erfahrungen über zwischenmolekulare Kräfte mit den auf chemischer Seite gewonnenen Ergebnissen zu verknüpfen, im Hinblick auf eine einheitliche, systematische, physikalische Deutung der Nebenvalenz.

Im Gegensatz zur Hauptvalenz fehlt es nämlich bis in neuester Zeit an einer einheitlichen physikalischen Bearbeitung und Deutung der Restaffinität. Von chemischer Seite aus begnügte man sich damit, empirisch formal festzulegen, von welchen chemischen konfigurativen Einflüssen die Fähigkeit eines Moleküls, Nebenvalenzen zu betätigen, abhängt[1]). Es erscheint dringend notwendig, den Begriff „Nebenvalenz" auf physikalischer Grundlage zu präzisieren und zu deuten, und die bisher nur von chemischer Seite aus betriebene Systematik der Molekülverbindungen auch von physikalischen Gesichtspunkten aus zu behandeln. Eine alle Erscheinungen der Molekülverbindungschemie umfassende Systematik der bei Molekülverbindungen auftretenden Kräfte ist vorläufig noch nicht möglich, da hierzu erst noch gründliche und umfangreiche experimentelle Untersuchungen erforderlich sind. Jedoch lassen sich schon innerhalb des durch die bis jetzt zuverlässig festliegenden experimentellen Ergebnissen gegebenen Rahmens einige Angaben über die Natur der Bindungen einiger Verbindungsklassen machen[2]).

Der Grund für solche Zielsetzung ist nicht allein das Interesse für die Molekülverbindungen als solche, sondern die Tatsache, dass Molekülverbindungen als Vorstufe für mannigfaltige chemische Prozesse oft eine sehr massgebende Rolle spielen. Viele Erscheinungen der homogenen Katalyse finden durch Annahme einer die Reaktion einleitenden, intermediären Zwischenverbindung zwischen dem Katalysator- und dem reagierenden Molekül eine befriedigende Erklärung[3]).

[1]) P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 2. Aufl., Stuttgart 1927. [2]) G. Briegleb, Z. physikal. Ch. (B) **16**, 249. 1931. Briegleb und Schachowskoy, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 255. 1932. Ferner bei Ulich, Z. Elektrochem. **37**, 559. 1931 und Ulich und W. Nespital, Angew. Ch. **44**, 750. 1931. Ferner demnächst erscheinende Arbeiten. [3]) P. Pfeiffer, loc. cit., ferner unter anderen Meerwein und Burneleit, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1840. 1928. Lieb. Ann. **484**, 1. 1930. Ber. Dtsch. chem. Ges. **66**, 411. 1933. Auch ist zur Behandlung des Problems des Lösungsmitteleinflusses auf chemische Reaktionen die Frage nach dem Mechanis-

II. Identifizierung der VAN DER WAALSschen Kräfte mit den „Restaffinitätskräften".

Nach den bisherigen Erfahrungen erscheint es durchaus gerechtfertigt, sich — zunächst etwa in Form einer Arbeitshypothese — auf den Standpunkt zu stellen, dass die für die Realität der Gase massgebenden VAN DER WAALSschen Kräfte, sowohl als die Kräfte, die teils im Gaszustand und vor allem im fluiden Zustand zu Assoziationserscheinungen Anlass geben und letzten Endes die Kräfte, die für die Bildung stöchiometrisch wohldefinierter Molekülverbindungen massgebend sind, alle prinzipiell gleicher Natur sind. Es besteht zwischen diesen Kräften kein qualitativer, sondern nur ein quantitativer Unterschied. Man muss natürlich diese Behauptung in jedem Einzelfalle prüfen und dabei vor allem auf Fälle achten, bei denen bei der Kopplung zwischen zwei Molekülen eine so intensive Wechselwirkung zwischen den die Bindung bewirkenden Elektronenkonfigurationen der Partner stattfindet, dass man schon nicht mehr von VAN DER WAALSschen Kräften sprechen darf. In solchen Fällen hat man bereits typische Übergangsfälle zur Hauptvalenz[1]) (vgl. auch das über *NO* S. 115 und 128 Gesagte und den Ausführungen S. 110). Solche Erscheinungen sind ein deutlicher Hinweis darauf, dass man — was die physikalische Deutung anbetrifft — keinen prinzipiellen Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenz machen darf, sondern die VAN DER WAALSschen Wechselwirkungen und die intensiveren Wechselwirkungen, die zu einer chemischen Hauptvalenzbildung führen, sind Extremfälle, zwischen denen es alle möglichen graduellen Abstufungen gibt.

III. Über die möglichen Arten VAN DER WAALSscher Kräfte. (Überblick.)

Im allgemeinen ergibt sich der resultierende Potentialverlauf in der Umgebung eines valenzmässig abgesättigten Moleküls genau wie bei den Atomen und Ionen auf Grund der Annahme eines konkurrierenden Zusammenwirkens anziehender und abstossender Kräfte. Das Gesamtpotential ε ist stets die Summe eines Anziehungs- und Abstossungspotentials:

$$\varepsilon = -\varepsilon_{\text{Anz}} + \varepsilon_{\text{Abst}}.$$

Die Erfahrung und Theorie lehrt, dass die abstossenden Kräfte sich erst in grosser Nähe des Moleküls oder Atoms geltend machen, dass sie also relativ zu den anziehenden Kräften sehr viel stärker mit dem Molekül- oder Atomabstand abfallen.

---

mus zwischenmolekularer Kraftwirkungen von massgebender Bedeutung. Vgl. K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1929, ferner W. HEROLD und K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 165. 1931; **12**, 194. 1931. Ferner vgl. ST. GOLDSCHMIDT, Räumlicher Bau von Molekülen und Reaktionsgeschwindigkeit im Handb. d. Stereochemie von FREUDENBERG.

[1]) G. BRIEGLEB und TH. SCHACHOWSKOY, loc. cit.

Anziehende Kräfte.

Allgemein lässt sich das Anziehungspotential zwischen zwei Molekülen als Summe dreier Potentialfunktionen schreiben:

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{Or} + \varepsilon_{Ind} + \varepsilon_{Di}; \qquad (1)$$

$\varepsilon_{Or} + \varepsilon_{Ind}$ stellt die klassische, statische Wechselwirkung zwischen Dipolen und höheren Multipolen dar (Orientierungs- und Induktionseffekt). ε_{Di} dagegen ist in der klassischen Betrachtungsweise nicht enthalten[1]) und behandelt quantenmechanische Störungen zweiter Ordnung, der kurzperiodischen Elektronenbewegung innerhalb der Moleküle. Wir haben also immer zwischen folgenden drei Effekten zu unterscheiden:

1. Orientierungseffekt starrer Dipole bzw. Multipole (Keesom[2])).

2. Induktionseffekt polarisierbarer Dipole bzw. Multipole (P. Debye[3]), Falkenhagen[4]), Zwicky[5])).

3. Wellenmechanischer Störungseffekt zweiter Ordnung (London und Slater[6])). Dieser Effekt wird nach London als Dispersionseffekt bezeichnet.

Im folgenden soll nur kurz das Wesentliche der drei Effekte hervorgehoben werden, soweit dies zum Verständnis der folgenden Ausführungen vor allem im Teil II beiträgt:

1. Richteffekt von als starr gedachten Dipolen oder Quadrupolen.

Der Keesomsche Richteffekt führt die van der Waalssche Attraktion auf Störung der freien Rotation der als starr gedachten Dipole bzw. Quadrupole im Felde eines anderen benachbarten Moleküls zurück. Während bei gleichmässiger Rotation bei hohen Temperaturen gegenseitige Anziehung und Abstossung gleich häufig sind, wird bei einer Störung der gleichmässigen Rotation bei den Molekülen, deren Rotationsenergie genügend klein ist (tiefe Temperatur, grosses Trägheitsmoment) die freie Rotation in eine Oszillation um die Anziehungslage übergehen. Bei dieser Betrachtung kommt es auf die Zahl der Moleküle $z' = e^{-\frac{u}{kT}}$ an, deren Rotationsenergie U zu klein ist, um bei einer Rotation im Felde des

---

[1]) Der Orientierungs- und Induktionseffekt wurde neuerdings auch von wellenmechanischer Seite aus behandelt (Margenau, Z. Physik **64**, 584. 1930). Es ergibt sich, dass für genügend hohe Temperaturen $kT \gg \frac{h^3}{8\pi^2 J}$ (J-Trägheitsmoment) die quantenmechanische Wechselwirkung zwischen Dipolen bzw. höheren Multipolen in die klassischen Ansätze übergeht. Bei tiefen Temperaturen treten Abweichungen auf, die quantenmechanisch erfasst werden können. [2]) W. H. Keesom, Physikal. Z. **22**, 129, 643. 1921. Vgl. auch in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. den Artikel von Herzfeld über kinetische Gastheorie Bd. III, 2. [3]) P. Debye, Physikal. Z. **22**, 129, 643. 1921. (Ferner vgl. Herzfeld, loc cit.) [4]) Falkenhagen, Physikal. Z. **23**, 87. 1922. [5]) Zwicky, Physikal. Z. **22**, 449. 1922. [6]) F. London, Z. Physik **63**, 245. 1930. Z. physikal. Ch. (B) **11**, 222. 1930. Slater und Kirkwood, Physic. Rev. (2) **37**, 682. 1931. Vgl. auch den Artikel von Dunkel und K. L. Wolf, Über chemische Bindung in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys. Bd. IV, 3.

anderen Moleküls das Gebiet der Anziehung zu durchfahren, so dass sie aus der Energiemulde nicht mehr heraus kommen. Dieser Effekt muss daher typisch temperaturabhängig sein und bei hohen Temperaturen zu Null konvergieren.

2. Induktionseffekt polarisierbarer Moleküle.

Der Induktionseffekt trägt im Gegensatz zu der KEESOMschen Annahme starrer Dipole der Polarisierbarkeit[1]) der Moleküle im quasi statischen Felde eines benachbarten Moleküls Rechnung und zwar ist die die Wechselwirkung beschreibende Potentialfunktion stets negativ, was eine gegenseitige Anziehung bedeutet. In einer Konstellation zweier Dipole z. B. $\overset{+}{\longrightarrow}\ \overset{-}{\longrightarrow}$, in der sie sich abstossen, wird durch die gegenseitige polarisierende Wirkung das permanente Dipolmoment verkleinert, d. h. es tritt eine Verringerung der abstossenden Wirkung ein, im Gegensatz zu einer Konstellation $\overset{-}{\longleftarrow}\ \overset{+}{\longleftarrow}$, wo die anziehende Wirkung durch eine infolge gegenseitiger Polarisation verursachten Vergrösserung des Dipolmomentes verstärkt wird.

Bei Zusammenführen eines Dipolmoleküls mit einem dipollosen, polarisierbaren Molekül, ohne polare Gruppen kann der Fall eintreten, dass das Dipolmolekül im anderen ein Dipolmoment induziert und mit diesem in Wechselwirkung tritt.

Da der Induktionseffekt, falls man von einer Anisotropie der Polarisierbarkeit vorläufig absieht, von der Orientierung der Dipolmoleküle unabhängig ist, ist dementsprechend, im Gegensatz zum Orientierungseffekt, die Temperatur ohne Einfluss auf die Wechselwirkungsenergie[2]).

3. Wellenmechanischer Störungseffekt zweiter Ordnung.

Dieser beruht auf den Störungen der kurzperiodischen inneren Elektronenbewegungen in den Atomen bzw. Molekülen, und zwar handelt es sich um wellenmechanische Störungen zweiter Ordnung. Näheres ergibt sich aus den zitierten Arbeiten von LONDON[3]). Es ergibt sich nach LONDON für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei verschiedenen Atomen oder Molekülen

$$\varepsilon = -\frac{3}{2r^6}\frac{h\nu_1 \cdot h\nu_2}{h\nu_1 + h\nu_2}\alpha_1\alpha_2; \qquad (2)$$

ν bedeutet die in der Dispersionsformel vorkommende Hauptfrequenz und ist im allgemeinen angenähert zu identifizieren mit der Frequenz der Seitengrenze. Die nur mit genäherten Voraussetzungen gemachten Rechnungen gelten für den Fall $r^3 \gg \alpha$[4]). SLATER[5]) kommt unabhängig von LONDON zu einem ähnlichen Ansatz wie (2) (vgl. S. 122 und 126). Wesentlich ist, dass die Wechselwirkungsenergie von der Polarisierbarkeit abhängt.

---

[1]) Die Polarisierbarkeit ist das im Felde der Stärke 1 induzierte Dipolmoment. Das induzierte Moment ist im folgenden stets vom permanenten Moment auseinanderzuhalten. [2]) Damit ist jedoch nicht gesagt, dass die mit der zwischenmolekularen Wechselwirkung — falls diese nur auf Induktion zurückzuführen wäre — zusammenhängenden Konstanten (z. B. die VAN DER WAALSsche Konstante) temperaturunabhängig sind (näheres vgl. S. 121 u. f.). [3]) Besonders sei auf die Arbeit, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 222. 1930, verwiesen. [4]) Näheres bei LONDON, loc. cit. [5]) SLATER und KIRKWOOD, loc. cit.

IV. Schema der bei Molekülverbindungsbildung auftretenden möglichen Bindungsarten.

Wir gehen dazu über, eine allgemeine Einteilung über die bei Molekülverbindungen auftretenden Bindungsmöglichkeiten zu geben, vorausgesetzt, dass es sich um unangeregte Moleküle handelt.

Es empfiehlt sich, dabei folgende Unterscheidung zu machen:

1. Moleküle ohne polare Gruppen. ($\mu < 0{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$.)

2. Moleküle, die polare Gruppen haben, unabhängig davon, ob sich diese zu einem resultierenden Moment oder zum Gesamtmoment Null addieren, da es bei einer Kopplung stets auf die Wirkung der Partialmomente ankommt (vgl. S. 120).

Haben wir zwei Moleküle 1) der Form MP und 2) der Form $M'P'$, wo M und M' eine oder mehrere polare Gruppen, P und P' polarisierbare Gruppen sind, so können wir folgende Fälle bezüglich der Art bei Molekülverbindungsbildung auftretenden Bindungsarten unterscheiden!

a) 1 und 2 lagern sich mit hauptvalenzähnlichen Kräften zusammen, wobei Dipolkräfte keine Rolle spielen (Spinabsättigung, Elektronenaustausch). Dies scheint bei den Metallkomplexverbindungen (*Co*, *Fe*, *Pt* usw.) meist der Fall zu sein. Eine Spinabsättigung findet z. B. wahrscheinlich bei NO statt, das bei tiefen Temperaturen merklich assoziiert ist, wahrscheinlich unter Bildung von N_2O_2 (vgl. S. 115 und 128)[1]).

b) Die Moleküle bilden Molekülverbindungen, unbeachtet irgendwelcher polaren Gruppen, auf Grund wellenmechanischer Störungskräfte zweiter Ordnung. Molekülverbindungen dieser Art Bindung sind allerdings bisher noch nicht bekannt. Die LONDON-Kräfte sind zwar als VAN DER WAALSsche Kräfte im allgemeinen sehr verbreitet (vgl. Teil II) und werden auch bei den typischen Dipolassoziationskomplexen nicht zu vernachlässigen sein, scheinen aber, soweit man angeregte Moleküle ausschliesst, meist nicht zu so intensiven Wechselwirkungen zu führen, dass es zu stabilen Molekülkomplexen kommt.

c) 1 und 2 lagern sich nach dem Schema $PM \cdots M'P'$ zusammen, d. h. es tritt eine COULOMBsche, gegenseitige Absättigung unter gleichzeitiger Aufpolarisation der polaren Gruppen ein. Dies ist bekanntlich

---

[1]) Vgl. auch das in der Arbeit von G. BRIEGLEB und TH. SCHACHOWSKOY (loc. cit.) über die von PFEIFFER und HERTEL untersuchten Molekülverbindungen von Aminen mit einwertigen Phenolen Gesagte. PFEIFFER, Lieb. Ann. **42**, 253. 1917. HERTEL und MISCHNAT, Lieb. Ann. **451**, 176. 1926.

ein bei Dipolmolekülen sehr häufig auftretender Fall[1]). Die Säuredoppelmoleküle zwischen gleichartigen und ungleichartigen Säuremolekülen sind ein typisches Beispiel für Molekülverbindungen, bei denen die Bindung durch Dipolabsättigung der *COOH*-Gruppen zustande kommt. Auch scheinen die Molekülverbindungen, die durch Vereinigung carbonsaurer Salze mit Carbonsäuren entstehen („saure Salze"), auf Dipolabsättigung der *COOH*- und *COOMe*-Gruppen zurückzuführen zu sein.

Eine besonders interessante Molekülverbindungsklasse, deren Bindungszustand auf die Wirkung Coulombscher Kräfte zwischen polaren Gruppen zurückzuführen ist, sind die von Ulich näher untersuchten Molekülverbindungen gewisser Metallchloride $AlCl_3$, BCl_3, $TiCl_3$, $SnCl_4$ usw. mit organischen Dipolmolekülen. Bei der Kopplung tritt gleichzeitig eine Art Induktionswirkung seitens des organischen Dipolmoleküls auf das Metallhalogenidmolekül ein, indem die symmetrische Anordnung der Halogenatome um das Metallatom gestört wird.

d) 1 und 2 lagern sich nach dem Schema $MP \cdots M'P'$ zusammen, d. h. das oder die Momente M' von 2 koppeln sich unter Aufpolarisierung von P mit 1. Solche Fälle haben wir stets, wenn M' eine oder mehrere, im Vergleich zu M starke Dipolgruppen darstellt (z. B. Nitro- oder *CN*-Gruppen) und P stark polarisierbar ist (Aromatische Kerne, konjugierte Doppelbindungen). In solchen Fällen vermag M' eine so starke Induktionswirkung auszuüben, dass diese Bindungsenergie grösser ist als die, wenn M' sich mit M zusammenlagert. Um solche Bindungen handelt es sich bei den zahlreichen Molekülverbindungen der organischen Nitrokörper, wie in einer früheren Arbeit gezeigt werden konnte[1]).

Es erhebt sich die prinzipielle Frage, nach welchen Gesichtspunkten es möglich ist, generell das grosse Material der Molekülverbindungen in das soeben gegebene Schema einzuordnen.

1. Es handelt sich darum, sowohl theoretisch als auch experimentell festzulegen, wann der eine oder andere Effekt auftritt und wie dies vom Molekülbau, dem Temperaturbereich und dem Aggregatzustand abhängt.

---

[1]) Natürlich wird sich auch hier der Londonsche Effekt der vorherrschenden, rein Coulombschen Anziehung der Dipolgruppen überlagern (vgl. die Potentialkurven, S. 117). [2]) G. Briegleb und Th. Schachowskoy, loc. cit.

2. Bei grösseren komplizierteren Molekülen muss ausserdem beachtet werden, dass man im Gegensatz zu einfachen Molekülen, die man als zentralisierte Kraftzentren auffassen kann, zwischen einzelnen Molekülbezirken unterscheiden muss, die sich hinsichtlich ihrer Attraktionswirkungen prinzipiell verschieden verhalten können. Diese Vorstellung liegt bereits dem obigen Schema über die möglichen Bindungsarten zugrunde.

Es ist natürlich, wie eingangs schon betont, vorläufig noch keineswegs möglich, das gesamte grosse Material an Molekülverbindungen den gegebenen Gesichtspunkten einzuordnen, dazu fehlt es noch an umfangreichen physikalischen Messungen an Molekülverbindungen. Vor allem erscheint es dringend erforderlich, bevor man zu den eigentlichen Molekülverbindungen übergeht, noch einiges Prinzipielles über den Zusammenhang zwischen Molekülbau und zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Moleküle im Gas- und flüssigen Zustand im allgemeinen zu sagen. Im folgenden Abschnitt soll zunächst darauf eingegangen werden, wann theoretisch das Hervortreten der einzelnen Effekte des Orientierungs-, Induktions- und Dispersionseffektes zu erwarten ist, unabhängig davon, ob die Wechselwirkungen so stark sind, dass die Moleküle Molekülverbindungen eingehen oder nicht. Und zwar wollen wir uns vorwiegend mit dem Verhalten der Moleküle im Gaszustand beschäftigen.

V. Prinzipielles über das Wohlsche Einteilungsprinzip in permanente Gase und Normalstoffe einerseits und assoziierte Stoffe andrerseits[1]).

Auf Grund der Arbeiten von K. Wohl ergibt sich folgende Einteilung:

1. Die Stoffgruppe der permanenten Gase und der Normalstoffe, die kritische Temperaturen unter 0° bzw. zwischen 0° und 300° und kritische Koeffizienten $s = \frac{RT_k}{P_k \cdot V_k} < 3{\cdot}5$ bzw. zwischen $3{\cdot}5$ und 4 haben und die sich im Gebiete höherer, reduzierter Temperaturen vorwiegend mit wellenmechanischen Kräften beeinflussen. Zur Gruppe 1 gehören H_2, N_2, O_2, SO_2, CH_4, Cl usw. (vgl. Teil II).

2. Die assoziierten Stoffe, bei denen im Gaszustand Dipoleffekte überwiegen (H_2O, NH_3 usw., vgl. Teil II).

Diese Zweiteilung in assoziierte Stoffe und Normalstoffe macht sich besonders deutlich bemerkbar, falls man das Verhalten der

[1]) K. Wohl, Z. physikal. Ch. **133**, 305. 1928; (B) **2**, 77. 1929; Bodenstein-Festband 807. 1931; (B) **14**, 36. 1931.

Moleküle im Gaszustande im Gebiete höherer Temperaturen betrachtet. Bei tieferen Temperaturen muss jedoch der Unterschied mehr und mehr verschwinden. Da nämlich der Orientierungseffekt viel stärker mit fallender Temperatur zunimmt als der wellenmechanische Störungseffekt, so werden wir auch bei Normalstoffen bei genügend tiefen Temperaturen mehr und mehr das Hervortreten von Orientierungseffekten zu erwarten haben.

Besonders schön geht das Hervortreten von Orientierungseffekten in Gebieten tieferer Temperaturen an Hand von Umwandlungserscheinungen hervor, die an einigen Gasen bei tiefen Temperaturen beobachtet worden sind[1]), *HCl* z. B. hat bei 99° abs. einen Umwandlungspunkt, bei welchem sich diskontinuierlich die Gitterstruktur, die Dichte, spezifische Wärme und die Dielektrizitätskonstante ändern. Die Erscheinungen sind durch die Annahme erklärt worden[2]), dass die Moleküle oberhalb des Umwandlungspunktes im Gitter frei rotieren, dagegen unterhalb aus freier Rotation in Oszillation um bestimmte Gleichgewichtslagen übergehen. Also selbst bei so typischen Normalstoffen wie *HCl*, bei denen bis zu ganz tiefen Temperaturen die Moleküle selbst im festen Zustand frei rotieren, also wellenmechanische Störungseffekte wie im Gaszustand als zwischenmolekulare Kräfte vorherrschend sind[3]), machen sich letzten Endes doch bei genügend tiefen Temperaturen Orientierungseffekte bemerkbar. Aus elektrischen Messungen an Molekülen im gelösten und flüssigen Zustand ergibt sich ausserdem, dass generell alle Dipolmoleküle — auch solche, die man auf Grund ihres Verhaltens im Gaszustand zu den typischen Normalstoffen zählen muss — in Lösungen und im flüssigen Zustand im Gebiete tieferer Temperaturen, mehr oder weniger ausgeprägte Orientierungseffekte zeigen[4]).

Aber nicht nur bei Dipolmolekülen, sondern auch bei dipollosen Molekülen zeigen sich in Gebieten tieferer Temperaturen Orientierungs-

[1]) Eucken und Karwat, Z. physikal. Ch. **112**, 467. 1927. Giauque, J. Am. chem. Soc. **50**, 2193. 1928; **51**, 1441. 1929. Simon, Am. Physik **68**, 241. 1922. Z. Physik **129**, 339. 1927. Simon und C. v. Simson, Z. Physik **21**, 168. 1924. Natta, Mem. Accad. Italia Chim. **2**, 15. 1931. Kl. Clusius, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 73. 1929; Z. Elektrochem. Bunsentagungsvorträge. [2]) Pauling, Physic. Rev. **36**, 430. 1930. [3]) London berechnet für das *HCl*-Gitter die Sublimationswärme unter der Annahme, dass die Moleküle im Gitter mit wellenmechanischen Kräften in Wechselwirkung treten und findet gute Übereinstimmungen mit der gemessenen Sublimationswärme, bezogen auf die Modifikation oberhalb 99°. [4]) P. Debye, Handb. d. Radiologie **6**, 633. 1925.

effekte. Bei CO_2 ist schon aus dem Verhalten im Gaszustand zu ersehen, dass bei tiefen Temperaturen Orientierungseffekte auftreten[1]) (vgl. S. 119 und 123 und K. Wohl, loc. cit.). Ausserdem lässt sich an Hand von Messungen der elektrischen Doppelbrechung und an Hand von Lichtzerstreuungsmessungen zeigen, dass z. B. aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe ohne polare Gruppen die Tendenz haben, sich im flüssigen Zustand parallel zu orientieren[2]). Man kann diese Erscheinung nicht auf die Wirkung von Quadrupolkräften zurückführen, sondern man muss davon ausgehen, dass sich die Kohlenwasserstoffe, wie im Gaszustand[3]) so auch im flüssigen, vorwiegend mit wellenmechanischen Kräften beeinflussen und kann dann auf der Grundlage der London-Slaterschen Theorie erklären, wieso auch dipollose Stoffe Orientierungseffekte zeigen können. Man darf, falls man die Londonsche Vorstellung auf grosse Moleküle anwendet, diese nicht mehr als Kraftzentren auffassen, sondern muss die Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen aufteilen, in die der einzelnen, für die Kohlenstoffbindungen massgebenden Elektronenkonfigurationen (Elektronenoktetts). Da die Störungseffekte stark abhängig vom Abstand der sich störenden Systeme sind [Gleichung (2)], so ist es einleuchtend, dass bei einer Zusammenlagerung grösserer, dipolloser Moleküle (Naphthalin, Benzol, Hexan usw.) im Mittel eine Konfiguration bevorzugt sein muss, bei der die in Wechselwirkung tretenden Elektronenkonfigurationen möglichst dicht beieinander liegen können, das bedeutet aber eine bevorzugte Parallellagerung der Moleküle. Eine solche Konfiguration stellt das Minimum an potentieller Energie dar. Wir können also folgendes feststellen:

1. Dass die assoziierten Moleküle[4]) in bezug auf die Natur und die Wirkungsweise zwischenmolekularer Kraftwirkungen keineswegs prinzipiell von den Normalstoffen verschieden sind, sondern dass nur die für Orientierungseffekte massgebenden Eigenschaften besonders stark hervortreten, so dass man Orientierungseffekt schon in Temperatur-

[1]) Im festen Zustand sind die CO_2-Moleküle rotationslos und gegeneinander orientiert. [2]) G. Briegleb, Z. physikal. Ch. (B) **14**, 97. 1931; **16**, 249. 1931. A. Stuart, Z. Physik **63**, 533. 1930. [3]) K. Wohl, loc. cit. [4]) Anmerkung bei der Korrektur. Eine kürzlich erschienene Arbeit von G. Berger, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 283. 1933 beschäftigt sich u. a. auch mit dem Problem der Association aromatischer Kohlenwasserstoffe (Naphthalin, Diphenyl, Phenanthren usw.). Jedoch werden in keinerlei Weise wellenmechanische Effekte berücksichtigt; überhaupt finden die Betrachtungen von G. Berger in mancher Hinsicht keineswegs unsere Zustimmung.

gebieten beobachtet, in denen bei Normalstoffen oft noch keine Anzeichen von Orientierungseffekten sich bemerkbar machen.

2. Dass man Orientierungseffekte nicht ausschliesslich auf die Wirkung von Dipol- oder Quadrupolkräften zurückführen darf, sondern es können auch Orientierungseffekte bei dipollosen Stoffen ohne polare Gruppen auftreten infolge Wechselwirkung mit LONDONschen Kräften. Ausserdem werden wir später S. 128 am NO sehen, dass es Fälle gibt, bei denen Orientierungseffekte im Gaszustand beobachtet werden, die weder auf Dipoleffekte ($\mu = 0$) zurückgeführt werden können noch mit dem LONDON-Effekt etwas zu tun haben[1]).

VI. Erwägungen über die Ursache des Hervortretens bestimmter Effekte bei zwischenmolekularer Wechselwirkung.

Sowohl aus den Arbeiten von K. WOHL über das Verhalten der Moleküle im Gaszustand als auch aus dem Verhalten der Moleküle im flüssigen und gelösten Zustand ergibt sich, dass es Dipolmoleküle gibt mit relativ grossem Dipolmoment, die sich mit wellenmechanischen Störungskräften koppeln und solche mit gleichgrossem Moment — wenn nicht kleinerem —, die offensichtlich zu Orientierungseffekten neigen[2]), obwohl man erwarten könnte, dass das Vorwiegen von Orientierungseffekten angenähert mit den Dipolmomenten parallel geht. Methylchlorid $\mu = 1{\cdot}86 \cdot 10^{-18}$ zeigt keine Orientierungseffekte im Gaszustand, dagegen H_2O $\mu = 1{\cdot}84 \cdot 10^{-18}$. HF $\mu \sim 1{\cdot}0 \cdot 10^{-18}$ ist im Gaszustand zum Teil bimolekular. C_6H_5F $\mu = 1{\cdot}42$ neigt nicht zu Assoziationserscheinungen. Bei SO_2 $\mu = 1{\cdot}62 \cdot 10^{-18}$ überwiegt der LONDON-Effekt, bei NH_3 $\mu = 1{\cdot}46$ ist dagegen der Orientierungseffekt vorherrschend, ebenso bei den Fettsäuren $\mu = 1{\cdot}4 - 1{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$, die zu Doppelmolekülen assoziiert sind.

Wollen wir das unterschiedliche Verhalten der Moleküle erklären, so müssen wir vorerst folgende Einteilung machen:

Wir müssen unterscheiden zwischen einfachen Molekülen, bei denen die die Polarität des Moleküls bedingenden Gruppen bzw. Bindungen in ihrer Gesamtheit schon das ganze Molekül ausmachen (H_2S, NH_3, SO_2 usw.) und zusammengesetzten Molekülen, bei denen die polaren Gruppen an einem unpolaren Molekülrest gebunden sind (Benzolsubstitutionsprodukte, homologe Alkohole, Ketone usw.).

---

[1]) Diese Erkenntnis verdanke ich einem freundlichen Hinweis von Herrn Prof. A. EUCKEN, wofür ich ihm bestens danke. [2]) Vgl. den Überblick in Teil II.

A. Einfache Moleküle.

Die einfachen Moleküle treten in ihrer Gesamtheit miteinander in Wechselwirkung. K. Wohl wies schon in einer seiner ersten Arbeiten[1]) über das Verhalten der Moleküle im Gaszustand darauf hin, dass es bei der Beurteilung, ob ein Molekül zu Orientierungseffekten neigt oder nicht, nicht nur auf das Dipolmoment allein ankommt, sondern auch auf die Polarisierbeit. Jedoch sind seine Überlegungen dem damaligen Stand der theoretischen Kenntnisse über zwischenmolekulare Kräfte usw. angepasst[2]); vom heutigen Standpunkt aus lassen sich explizitere Angaben machen.

Der Orientierungseffekt geht proportional mit $\frac{\mu^2}{r_0^3}$, der Dispersionseffekt mit $\frac{\alpha^2 V_J}{r_0^6}$. V_J ist die Ionisierungsspannung. Es wird also dann der Orientierungseffekt überwiegend in Erscheinung treten, falls der Quotient $q = \frac{\mu^2 r_0^3}{\alpha^2 V_J}$ einen grossen Wert annimmt. In Tabelle 1 sind die Quotienten q für einige Dipolstoffe, soweit die erforderlichen Daten vorhanden waren, ausgerechnet. Bei SO_2 wurden mangels experimenteller Daten, für V_J 10 und 15 Volt eingesetzt, zwischen denen der tatsächliche Wert für die Ionisierungsspannung von SO_2 zu erwarten ist. Die r_0-Werte ergeben sich aus den b_0-Werten (vgl. Teil II). Man sieht in der Tat, dass die grösseren q-Werte bei den assoziierten Molekülen H_2O, NH_3 und HCN auftreten. Das Hervortreten der einzelnen Effekte bei den Molekülen HCl, H_2O, NH_3, H_2S, SO_2, HCN geht besonders instruktiv aus den Kurven der Fig. 1 hervor. Hier sind die einzelnen Anziehungsenergiefunktionen als Funktion des Abstandes r der Moleküle voneinander gezeichnet[3]). Die Energie ist in Volt $\cdot 10^{-3}$ angegeben. Die Ordinatenabschnitte auf der in die Figuren

Tabelle 1.

	HCl	H_2O	NH_3	H_2S	SO_2	HCN
$\frac{\mu^2 r_0^3}{\alpha^2 V_J}$	0·29	1·53	1·02	0·164	0·406 0·608	1·64
$\frac{\alpha}{r^3}$	0·063	0·0554	0·0579	0·0838	0·0672	0·0713

[1]) K. Wohl, Z. physikal. Ch. **133**, 305. 1928. [2]) Der London-Effekt war noch unbekannt. Ausserdem waren die damaligen Momentwerte grösstenteils noch nicht richtig gemessen. [3]) Die Energiekurven für den Richteffekt beziehen sich auf den rotationslosen Zustand (absoluter Nullpunkt). Die Kurven für HCl wurden bereits von London berechnet. London, loc. cit.

eingezeichneten gestrichelten Linie parallel zur Energieachse entspricht den Energiewerten im Abstand r_0. Auch hier sieht man wieder den überwiegenden Einfluss wellenmechanischer Störungseffekte bei HCl,

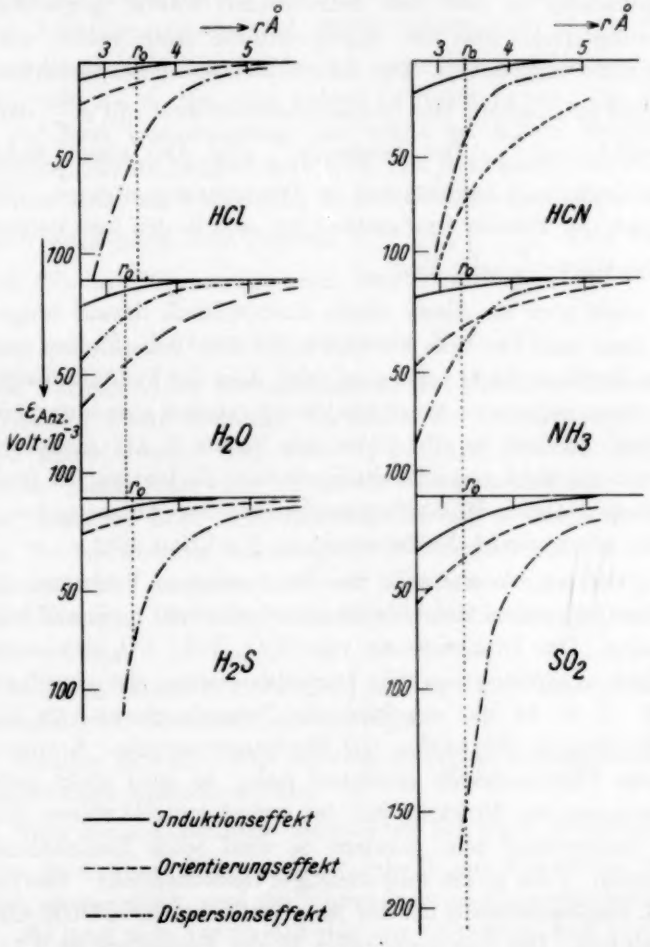


Fig. 1.

H_2S und SO_2, im Gegensatz zu H_2O, NH_3 und HCN, bei denen Orientierungseffekte eine massgebende Rolle spielen. Während bei H_2O und HCN im Abstand r_0 der Orientierungseffekt sogar den Dispersionseffekt überwiegt, sind bei NH_3 Orientierungs- und Dispersionseffekt nahezu in gleicher Stärke wirksam. Der Verlauf der Kurven in Fig. 1

deckt sich durch aus mit den in Teil II zusammengestellten Ergebnissen über das Verhalten der Moleküle im Gaszustand.

Aus den Kurven der Fig. 1 geht ausserdem hervor, dass der Induktionseffekt in den hier betrachteten Fällen, gegenüber dem Orientierungseffekt eine nur untergeordnete Rolle spielt, wie schon wiederholt hervorgehoben. Der Grund hierfür ist bei einfachen Molekülen leicht einzusehen: Der Induktionseffekt geht mit $\alpha \frac{\mu^2}{r^6}$, der Orientierungseffekt mit $\frac{\mu^2}{r_0^3}$. Der Ausdruck $\frac{\alpha}{r_0^3}$ gibt also einen Anhalt für das Verhältnis von Induktions- zu Orientierungseffekten. Wie aus den Werten der Tabelle 1 zu ersehen ist, sind in den hier betrachteten Fällen die Werte $\frac{\alpha}{r^3}$ sehr klein.

Es muss aber an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass man aus dem Verhalten der hier behandelten einfachen Moleküle durchaus nicht schliessen darf, dass der Induktionseffekt bei der zwischenmolekularen Wechselwirkung generell eine untergeordnete Rolle spielt, sondern es gibt Fälle, wie bereits S. 111 ausgeführt, wo der Induktionseffekt von ausschlaggebender Bedeutung ist und sogar zur Bildung stabiler Molekülverbindungen den Anlass geben kann, somit also als typische Nebenvalenz in Funktion tritt.

Zum tieferen Verständnis für das besondere Verhalten der zur Assoziation neigenden Moleküle ist es erforderlich, noch auf folgendes hinzuweisen. Das Dipolmoment von H_2O, NH_3, SO_2 usw. setzt sich summarisch zusammen aus den Partialmomenten der einzelnen Bindungen[1]). Z. B. ist das resultierende Gesamtmoment von H_2O die vektorielle Summe der beiden OH-Bindungsmomente. Kommen nun zwei solche Dipolmoleküle genügend nahe, so wird nicht mehr das Gesamtmoment des Moleküls bei der zwischenmolekularen Wechselwirkung massgebend sein, sondern es wird jedes Einzelmoment in Aktion treten. Dies ist ein sehr wichtiger Gesichtspunkt! Das Gesagte tritt z. B. augenscheinlich bei der Assoziation zweier $COOH$-Gruppen in Erscheinung. Das Dipolmoment z. B. der Essigsäure ist $1{\cdot}7 \cdot 10^{-18}$. Die Polarisierbarkeit α der $COOH$-Gruppe ist relativ gross, so dass man das sehr ausgeprägte Hervortreten von Dipoleffekten bei der

[1]) Über Bindungsmomente vgl. K. L. Wolf, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 128. 1929. Eucken und Meyer, Physikal. Z. **30**, 397. 1929. Ferner den Artikel von K. L. Wolf und O. Fuchs im Handb. d. Stereochemie von Freudenberg 1933 und O. Fuchs und H. L. Donle, Z. physikal. Ch. (B) **22**, 1. 1933.

Carboxylgruppe kaum verstehen könnte, falls man sich nicht überlegt, dass das Dipolmoment der *COOH*-Gruppe die vektorielle Summe der Partialmomente der $C=O$-, $C-O$- und OH-Bindung darstellt und dass es bei der Kopplung der *COOH*-Gruppen zu einem Doppelmolekül zu einer Absättigung möglichst vieler Teilmomente kommt[1]).

Von diesem Standpunkt aus ist es auch zu verstehen, dass oft Moleküle mit $\mu = 0$, die aber polare Gruppen haben, die sich vektoriell zu Null kompensieren, bei nicht zu hohen Temperaturen Orientierungseffekte zeigen, z. B. CO_2, vgl. S. 114 und 123 und Fig. 5. Es werden sich im Falle CO_2 z. B. die *CO*-Partialmomente absättigen[2]) etwa nach dem Schema $\overset{-}{\leftarrow} \overset{++}{\cdot} \overset{-}{\rightarrow}$. Das Bindungsmoment *CO* im CO_2 beträgt nach SMALLWOOD $1{\cdot}17 \cdot 10^{-18}$[3]).

B. Zusammengesetzte Moleküle.

Das Verhalten der zusammengesetzten Moleküle ist am besten zu verstehen, wenn man ihr Verhalten im flüssigen und gelösten Zustand näher kennt, und zwar speziell in Hinblick auf neuere Ergebnisse elektrischer und optischer Untersuchungen, die es gestatten, Näheres über den Einzelmechanismus bei zwischenmolekularer Wechselwirkung auszusagen. Wir wollen aber in dieser Arbeit darauf nicht eingehen und nur kurz auf einiges hindeuten, da wir hier nur das Verhalten einfacher Moleküle im Gaszustand behandeln wollen.

Wie schon wiederholt erwähnt, sind es zwei Fragen, die bei zusammengesetzten Molekülen interessieren.

1. Welcher Molekülteil ist vorwiegend bei der zwischenmolekularen Wechselwirkung verantwortlich?

2. Was hat der restliche Molekülteil für einen Einfluss?

Der Sinn dieser Fragestellung erhellt aus folgendem typischen Beispiel: Bekanntlich sind die Fettsäuren zu Doppelmolekülen assoziiert. Es lässt sich auf Grund der von COLLIDGE und von FENTON und GARNER[4]) gemessenen Dissoziationswärmen homologer Fettsäuremoleküle nachweisen, dass es bei der Assoziation zu einer Absättigung

---

[1]) EUCKEN und K. L. MEYER, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 452. 1929. G. BRIEGLEB, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 205. 1930. [2]) A. EUCKEN, loc. cit. [3]) W. SMALLWOOD, Phys. Rev. **41**, 164. 1932. [4]) FENTON und GARNER, J. chem. Soc. London **1930**, 194. A. S. COLLIDGE, J. Am. chem. Soc. **50**, 2166. 1928.

der polaren Gruppe kommt[1]). In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Dissoziationswärmen zusammengestellt.

	Ameisensäure	Essigsäure	Heptansäure	Benzoesäure[2])
Dissoziationswärmen in kcal	14·1	13·8	7·00	11·2

Würden sich bei der Assoziation die Moleküle als Ganzes beteiligen, indem auch die Kohlenwasserstoffreste sich etwa mit Dipolkräften oder Dispersionskräften zusammenlagern, so müssten die Dissoziationswärmen von Ameisensäure nach Heptansäure zunehmen. Die Abnahme von U beweist, dass sich bei der Doppelmolekülbildung im Gaszustand nur die $COOH$-Gruppen absättigen und dass die Kohlenwasserstoffreste einer Bindung entgegenwirken; und zwar durch sterische Abschirmung.

Der Begriff der sterischen Abschirmung spielt bei der Diskussion der zwischenmolekularen Wechselwirkung zusammengesetzter Moleküle eine massgebende Rolle[3]). Man kann so z. B. verstehen, warum HF z. B. im Gegensatz zu C_6H_5F ausgesprochene Neigung zur Assoziation hat, obwohl $\mu_{HF} < \mu_{C_6H_5F}$. Das Bindungsmoment der Bindung C—F ist stark abgeschirmt durch die Wirkungssphäre der benachbarten C-Atome. Es lassen sich noch sehr viel mehr Beispiele bringen, aus denen hervorgeht, dass oft der Einfluss des Dipolmomentes hinter dem Einfluss des sterischen Einbaues zurücktritt[3]).

Wir gehen jetzt im Teil II dazu über, einen kurzen Überblick über die bisherigen Erfahrungen und Ergebnisse bezüglich des Vorherrschens der einzelnen VAN DER WAALSschen Effekte, auf Grund des Verhaltens der Moleküle im Gaszustand zu geben, um damit einen Eindruck von dem den Überlegungen vor allem im Abschn. I, 5 und 6 zugrunde gelegten Erfahrungsmaterial zu gewinnen. Und zwar sollen weitgehend die Ergebnisse der Arbeiten von K. WOHL berücksichtigt werden, indem aber, soweit es möglich ist, das von K. WOHL diskutierte Material erweitert und ergänzt wird.

[1]) Abstrahiert man vom Gaszustand, so ist bekanntlich eine sehr einfache Methode zu unterscheiden, ob Dipolabsättigung stattfindet oder nicht, indem man die Konzentrationsabhängigkeit der Molarpolarisation von in indifferenten Lösungsmitteln gelösten Dipolmolekülen misst. Bei Dipolabsättigung tritt eine Abnahme der Molarpolarisation mit wachsender Konzentration ein. P. DEBYE, loc. cit. [2]) H. DOHSE und M. DUNKEL, J. chem. Soc. London **1930**, 2409. [3]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1406. 1928 und vor allem die zahlreichen, diesbezüglichen Arbeiten von K. L. WOLF und Schülern. Insbesondere vgl. K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **2**, 39. 1928, G. BRIEGLEB, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 205. 1930, W. HEROLD und K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 194. 1931.

Teil II (Anhang).

Kurzer Überblick über die zwischenmolekulare Wechselwirkung der Moleküle im Gaszustand auf Grund der Zustandsgleichungen.

I. Theoretische Berechnung des Virialkoeffizienten und seiner Temperaturabhängigkeit.

Die VAN DER WAALSsche Konstante als solche, so wie sie sich aus kritischen Daten ergibt, kann uns über die Natur der zwischenmolekularen Kräfte nur relativ wenig Aufschluss geben. Viel weiter führt ein genaues Studium des Temperaturganges von a auf folgender Grundlage.

Für den verdünnten Gaszustand gilt:

$$p \cdot v = RT + Bp, \tag{3}$$

wobei für den Fall, dass b und a temperaturunabhängig sind

$$B = b - \frac{a}{RT} \tag{4}$$

ist. B ist der zweite Virialkoeffizient. Aus den zahlreichen von HOLBORN und OTTO[1]), im Leidener Institut und anderen[2]) ausgeführten Messungen der $p \cdot v$-Isothermen für verschiedene Temperaturen kann man B als $\varphi(T)$ berechnen. Solche Rechnungen zeigen bekanntlich, dass sich B keineswegs in der einfachen Form $b - \frac{a}{RT}$ darstellen lässt, sondern dass a und b typisch temperaturabhängig sind. Die Art und der Grad der Temperaturabhängigkeit von a und b hängt von dem Mechanismus und der Natur der Kräfte ab, mit denen die Moleküle sich gegenseitig beeinflussen.

Allgemein ergibt sich auf Grund theoretischer Überlegungen für den zweiten Virialkoeffizienten der Ausdruck:

$$B = 2\pi N \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right) r^2 dr. \tag{5}$$

Für ε ist die Summe $\varepsilon_{\text{Abst}} - (\varepsilon_{\text{Orient}} + \varepsilon_{\text{Ind}} + \varepsilon_{\text{Di}})$ zu setzen.

Unter der speziellen Voraussetzung, dass sich die Moleküle wie starre Kugeln verhalten, die sich nur bis zu einem Abstand r_0 nähern können, nimmt Gleichung (5) die Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned} B &= b_0 + 2\pi N_L \int_{r_0}^\infty \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{\text{Anz}}}{kT}}\right) r^2 dr, \\ a &= 2\pi RT N_L \int_{r_0}^\infty \left(e^{-\frac{\varepsilon_{\text{Anz}}}{kT}} - 1\right) r^2 dr. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Aus Formel (6) folgt, dass ganz unabhängig von der Natur der zwischenmolekularen Kräfte, a prinzipiell temperaturabhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit von a besagt, dass Schwarmbildung eintritt, d. h. also, dass sich die Moleküle in der Wirkungssphäre eines anderen länger aufhalten als ausserhalb derselben. Erst bei

[1]) HOLBORN und OTTO, Z. Physik **33**, 1. 1925; **38**, 359. 1926. [2]) Vgl. den Artikel von I. OTTO im Handb. d. Exp.-Physik 8, 2. Ferner LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen.

hoher Temperatur verschwindet dieser Unterschied; für hohe Temperaturen $kT \gg \varepsilon_{\text{Anz}}$ geht Gleichung (6) über in:

$$a = N_L^2 \int_{r_0}^{\infty} -\varepsilon_{\text{Anz}}\, r^2\, dr. \tag{7}$$

Im Gebiete hoher Temperaturen ist also a temperaturunabhängig. Wie rasch eine solche Konvergenz zu konstanten a-Werten eintritt, hängt von der Beschaffenheit von ε_{Anz} ab. Bei Orientierung von Dipolen oder Quadrupolen ist eine stärkere Temperaturabhängigkeit zu erwarten, als bei Induktion bzw. bei quantenmechanischer Wechselwirkung. Näheres ergibt sich aus den genaueren theoretischen Ansätzen über ε_{Anz}.

Für die Virialkoeffizienten erhält man je nach der zugrunde gelegten Vorstellung über die Art der zwischenmolekularen Wechselwirkung folgende Ausdrücke.

1. Dipole: Orientierung + Induktion.

$$B = b_0\left[1 - b_1\left(\frac{\Theta}{T}\right) - b_2\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \cdots\right]. \tag{8}$$

Die Glieder b_n enthalten die Polarisierbarkeit $a \cdot \Theta = \dfrac{\mu^2}{r_0^3 k}$. Bei Vernachlässigung der Induktion bekäme man eine Reihenentwicklung

$$B = b_0\left[1 - a_1\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - a_2\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 \cdots\right] \tag{8'}$$

und dementsprechend eine stärkere Temperaturabhängigkeit von a und zwar derart, dass a bei hohen Temperaturen gegen Null konvergiert[1]). Bei Berücksichtigung der Induktion konvergiert a bei hoher Temperatur gegen einen konstanten Endwert.

2. Quadrupole: Orientierung + Induktion.

$$\begin{aligned} B = b_0\Bigg[1 - c_1\left(\frac{\Theta'}{T}\right)^2 + c_2\left(\frac{\Theta'}{T}\right)^3 - c_3\left(\frac{\Theta'}{T}\right)^4 + \cdots, \Bigg| \\ - c'\frac{a}{r_0^3}\left\{\left(\frac{\Theta'}{T} + c_1\left(\frac{\Theta'}{T}\right)^3 + c_2\left(\frac{\Theta'}{T}\right)^4 + \cdots\right\}\Bigg]. \Bigg| \end{aligned} \tag{9}$$

μ' ist das Quadrupolmoment. c sind Zahlenfaktoren. Zur Berechnung von B elliminiert man das unbekannte Quadrupolmoment. Für die Inversionstemperatur T_i des JOULE-THOMPSON-Effektes ist

$$B = \frac{1}{kT_i} \cdot \frac{\mu'^2}{r_0^3} \frac{dB}{d\left(\dfrac{\mu'^2}{kT_i r_0^3}\right)},$$

man kann also $\dfrac{\mu'^2}{r_0^3}$ als Funktion von T_i ausdrücken.

3. Quantenmechanische Wechselwirkung.

$$B = b_0\left[1 - f_1\left(\frac{\Theta}{T}\right) - f_2\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 - f_3\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3 \cdots\right]. \tag{10}$$

$\Theta = \dfrac{3a^2}{4r_0^6 \cdot k} \cdot h \cdot \nu_0$ nach LONDON oder $\dfrac{9{\cdot}42 \cdot 10^{-2} a^{\frac{3}{2}} n^{\frac{1}{2}}}{r_0^6 \cdot k}$ nach SLATER. f sind Zahlenfaktoren.

[1]) Wenn B mit $\dfrac{1}{T}$ geht, so bedeutet das, dass a temperaturunabhängig ist.

Auch bei der quantenmechanischen Wechselwirkung konvergiert also a wie zu erwarten, bei hohen Temperaturen gegen einen endlichen Grenzwert.

II. Vergleich der theoretisch berechneten Virialkoeffizienten mit der Erfahrung.

A. Die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Virialkoeffizienten.

Die von K. WOHL mit Hilfe der LONDON-SLATERschen Anziehungsfunktion [Gleichung (10)] bei gleichzeitiger Berücksichtigung eines Abstossungspotentials berechneten Virialkoeffizienten stimmen im Falle H_2, N_2, O_2, CO_2 so ausgezeichnet mit den experimentellen Werten überein[1]), dass wohl kein Zweifel besteht, dass bei diesen Molekülen der LONDON-Effekt vorherrscht[2]). In Fig. 2 bis 8 sind die gemessenen Werte als Kurve I gezeichnet[3]) und die WOHLschen Werte als II. Die Kurven III beziehen sich ebenfalls auf Gleichung (10), jedoch ohne Berücksichtigung eines Abstossungspotentials. Kurve IV ist bei Dipolmolekülen nach Gleichung (8) und bei dipollosen Molekülen nach Gleichung (9), also unter Berücksichtigung von Orientierungs- und Induktionseffekt berechnet worden. Die Kurven IV zeigen im Vergleich zu den gemessenen Kurven wie zu erwarten, einen zu steilen Verlauf. Leider ist bei dipollosen Stoffen, besonders bei solchen mit hohen Inversionstemperaturen, die Konvergenz der Reihenentwicklung [Gleichung (9)] bei tiefen Temperaturen so schlecht, dass die Rechnungen schon bei relativ hohen Temperaturen abgebrochen werden müssen[4]), obwohl gerade bei tiefen Temperaturen ein Vergleich besonders interessant ist. Die in Fig. 7 und 8 gezeichneten Kurven für H_2O und NH_3 entsprechen den von MARGENAU[5]) angegebenen. Die Kurve IV stellt die summarische Wirkung von Orientierungs- und Dispersionseffekt dar.

[1]) Die B-Werte beziehen sich auf folgende den Messungen von HOLBORN und OTTO zugrunde gelegten Einheiten: Einheit des Druckes ist 1 m Hg. Einheit des Volums ist das Molvolumen bei Nullgrad und $p = 1$ m Hg. [2]) Bei CO_2 zeigt sich bei tiefen Temperaturen der auf S. 114 schon erwähnte steilere Temperaturverlauf des Virialkoeffizienten, der auf überlagerte Orientierungseffekte hindeutet (vgl. Fig. 5 und S. 114 und 119). [3]) SO_2 gehört auch zu den Normalstoffen, wie aus den Abweichungen von Kurve I und III ersichtlich. Kurve I stellt nicht die gemessenen Werte dar, sondern wurde aus einer von WOHL (loc. cit.) aufgestellten, für alle Normalstoffe gültigen reduzierten Zustandsgleichung berechnet. Der aus dem Normallitergewicht berechnete Virialkoeffizient bei $T = 273$ ist als $\times$ eingezeichnet. [4]) Bei CO_2 konnte B nach Gleichung (9) infolgedessen nicht berechnet werden. [5]) MARGENAU, Physic. Rev. **36**, 782. 1930.

Im Gegensatz zu H_2, N_2, O_2 usw. deckt sich bei H_2O und NH_3 die unter Voraussetzung wellenmechanischer Störungseffekte berechnete Kurve II nicht annähernd mit der gemessenen Kurve I. Nur unter Hinzunahme des Orientierungseffektes gelingt es, eine einigermassen befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen

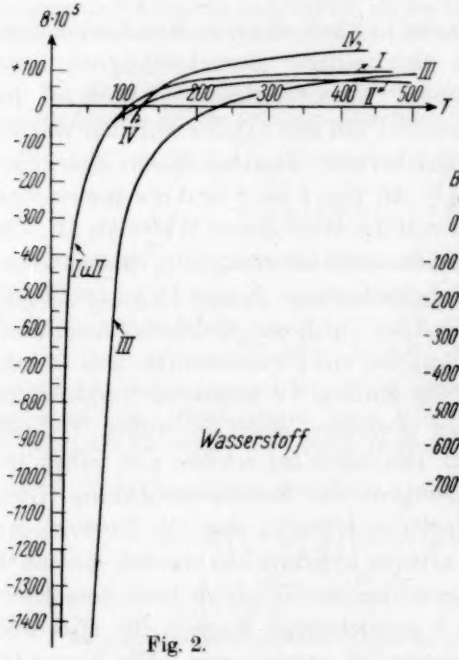


Fig. 2.

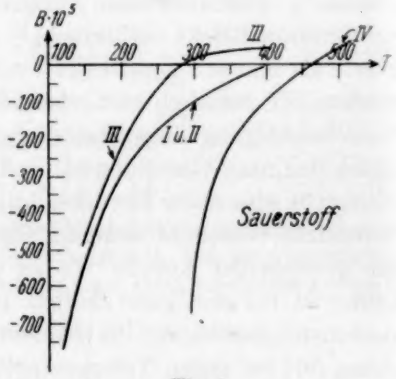


Fig. 4.

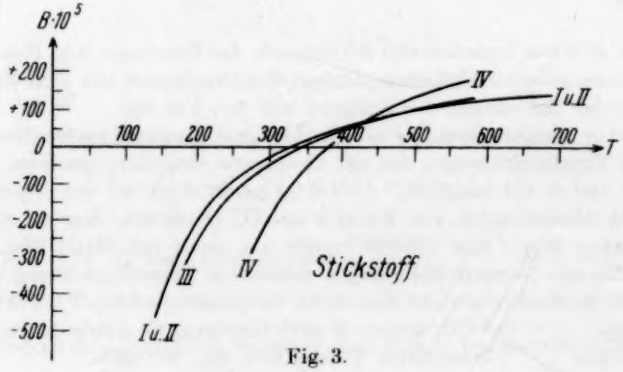


Fig. 3.

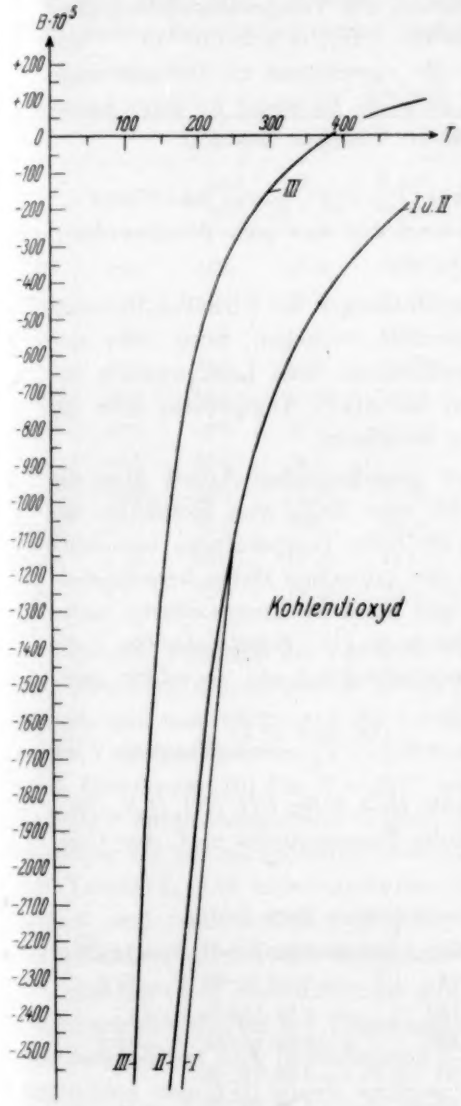


Fig. 5.

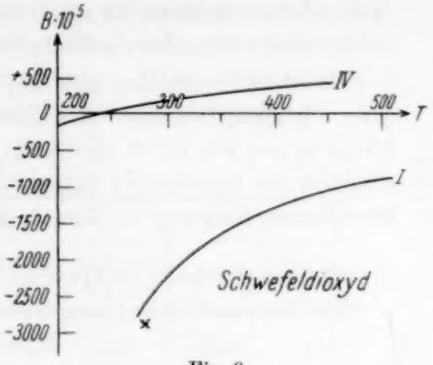


Fig. 6.

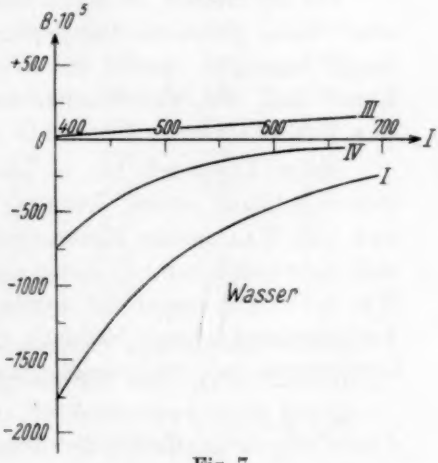


Fig. 7.

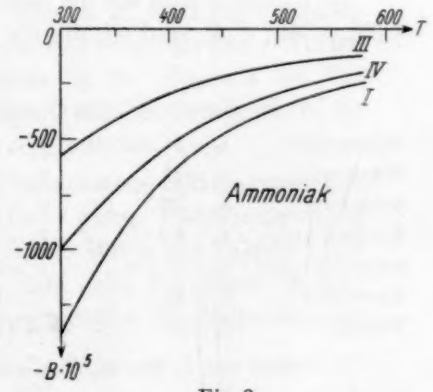


Fig. 8.

Befunden zu erzielen. Es spielt also bei H_2O und NH_3 der Orientierungseffekt eine massgebende Rolle[1]).

Weiterhin erweisen sich auf Grund der Temperaturabhängigkeit des Virialkoeffizienten die Moleküle CH_3OH $\mu = 1{\cdot}67 \cdot 10^{-18}$ und CH_3NO_2 $\mu = 3{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$ als Stoffe, die vorwiegend zu Orientierungseffekten im Gaszustand neigen[2]), ganz im Einklang zu ihrer ausgesprochenen Neigung zu Assoziation im flüssigen Zustand.

B. Der Virialkoeffizient bei $T = 273°$, berechnet aus den Normallitergewichten und die VAN DER WAALSsche Konstante.

Bei den Stoffen, bei denen keine Messungen der Virialkoeffizienten über einem grösseren Temperaturbereich vorliegen, muss man sich damit begnügen, soweit die Normaldichten bzw. Litergewichte bekannt sind, den Virialkoeffizienten bei einer Temperatur oder die VAN DER WAALSsche Konstante zu berechnen.

Schon LONDON[3]) hat in seiner grundlegenden Arbeit über die Störungseffekte zweiter Ordnung für eine Reihe von Molekülen die VAN DER WAALSschen Konstanten für hohe Temperaturen berechnet und diese verglichen mit denen aus den kritischen Daten berechneten. Wie auf S. 122 ausgeführt wurde, gilt für hohe Temperaturen unter Voraussetzung starrer Moleküle Gleichung (7). Setzt man für ε die LONDONsche bzw. SLATERsche Potentialfunktion ein, so erhält man:

$$a = \frac{1{\cdot}15 \cdot 10^{54} \cdot \alpha^2 \cdot V}{b_0} \text{ (LONDON)} \quad \text{bzw.} \quad a = \frac{1{\cdot}08 \cdot 10^{43} \cdot \alpha^{\frac{3}{2}} n^{\frac{1}{2}}}{b_0} \text{ (SLATER).} \qquad (11)$$

In Tabelle 2 sind für die Moleküle HCl, HBr, CO, NO, H_2S, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 und Cl_2 die für hohe Temperaturen nach den Glei-

[1]) Die den Kurven III und IV zugrunde gelegten Werte sind:

Wasserstoff:	$b_0 = 28$ cm³/Mol,	$T_i = 206$,	$a = 0{\cdot}81 \cdot 10^{-24}$,	$V_J = 16{\cdot}4$ Volt
Sauerstoff:	$b_0 = 43$ „	„ $T_i = 723$,	$a = 1{\cdot}59 \cdot 10^{-24}$,	$V_f = 14{\cdot}7$ „
Stickstoff:	$b_0 = 53$ „	„ $T_i = 578$,	$a = 1{\cdot}76 \cdot 10^{-24}$,	$V_J = 17$ „
Kohlendioxyd:	$b_0 = 65$ „	„ $T_i = 1330$,	$a = 2{\cdot}65 \cdot 10^{-24}$,	$V_J = 14{\cdot}3$ „
Schwefeldioxyd:	$b_0 = 75$ „	„ $\mu = 1{\cdot}61 \cdot 10^{-18}$,	$a = 3{\cdot}96 \cdot 10^{-24}$	
Ammoniak:	$b_0 = 34$ „	„ $\mu = 1{\cdot}46 \cdot 10^{-18}$,	$a = 2{\cdot}26 \cdot 10^{-24}$,	$V_J = 11$ „
Wasser:	$b_0 = 34$ „	„ $\mu = 1{\cdot}84 \cdot 10^{-18}$,	$a = 1{\cdot}48 \cdot 10^{-24}$,	$V_J = 13$ „

[2]) EUCKEN und L. MEYER, Z. physikal. Ch. (B) 5, 452. 1929. [3]) LONDON, loc. cit.

chungen (11) theoretisch berechneten a-Werte zusammen mit denen aus den kritischen Daten berechneten zusammengestellt. Für die Moleküle HCl, HBr, CO, CH_4 und Cl_2 sind schon von WOHL die VAN DER WAALSschen Konstanten nach Gleichung (11) berechnet worden[1]).

Tabelle 2.

				$T = 273$		$a \cdot 10^2$		
	$a \cdot 10^{24}$	b_0 $\frac{cm^3}{mol}$	V in Volt	$B \cdot 10^3$ beob.	$B \cdot 10^3$ ber.	VAN DER WAALS	LONDON	SLATER
HCl	2·65	53·5	13·65	9·8	4·1	3·66	2·03	1·81
HBr	3·58	58·9	13·25	11·80	13·6	4·42	3·26	2·71
CO	1·98	51·5	14·3	0·46	0·98	1·44	1·49	1·32
NO	1·76	34·6	14·4	0·92	4·7	1·29	1·46	2·20
N_2O	3·00	58·8	11·23	9·64	3·6	3·77	1·95	2·94
H_2S	3·78	57·3	10·42	15·42	9·9	4·43	2·95	2·98
CH_4	2·61	57·0	14·5	4·8	4·9	2·24	1·96	1·75
C_2H_2	3·32	68·4	12·25	12·38	4·5	4·39	2·22	2·61
C_2H_4	4·10	76·3	12·2	10·25	3·7	4·45	5·17	3·3
C_2H_6	4·50	85·3	12·75	14·5	8·4	5·39	3·42	4·18
Cl_2	4·5	73·0	18·15	22·9	34	6·32	5·68	4·53

Da der Vergleich der für hohe Temperatur berechneten a-Werte mit denen aus den kritischen Daten ergebenden nicht ganz einwandfrei ist, sind ausserdem noch die aus den Normallitergewichten berechneten Virialkoeffizienten ($T = 273°$) zusammen mit denen theoretisch nach Gleichung (10) für $T = 273°$ berechneten Virialkoeffizienten in Tabelle 2 zusammengestellt. Diesen B-Werten ist vom theoretischen Standpunkte aus ein grösseres Gewicht zuzuschreiben als den a-Werten der Tabelle 2. Die unterstrichenen Zahlen in der Spalte 4 der Tabelle 2 sind nicht Ionisierungsspannungen, sondern entsprechen der Hauptfrequenz der Dispersionsformel.

Aus der — in Anbetracht der den LONDONschen und SLATERschen Gleichungen anhaftenden Ungenauigkeit — guten Übereinstimmung der berechneten und beobachteten a- und B-Werte der Tabelle 2 mit Ausnahme von NO, ist zu schliessen, dass auch bei diesen Stoffen unabhängig vom Dipolmoment wellenmechanische Wechselwirkungen

[1]) K. WOHL, BODENSTEIN-Festband 807. 1931.

im Gaszustand vorherrschend sind[1]). *NO* dagegen bildet seinem Verhalten nach eine Ausnahme[2]).

C. Die reduzierten Virialkoeffizienten.

Eine weitere Möglichkeit, um bei solchen Stoffen, deren Virialkoeffizienten nicht über ein grösseres Temperaturintervall bekannt sind, zu entscheiden, ob sie sich in bezug auf ihre zwischenmolekularen Wechselwirkungen den anderen Normalstoffen angliedern oder nicht, ist folgender von K. Wohl angegebener Weg.

Die Gleichung (3) lässt sich in reduzierter Form auf folgende Weise formulieren: $\pi \cdot \varphi = s \cdot \vartheta + \pi \mathfrak{B}$.

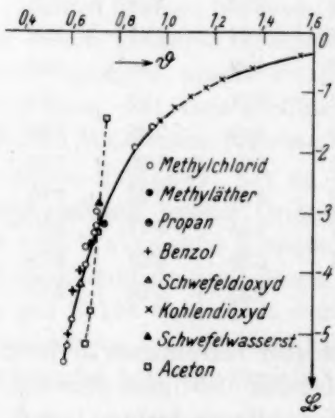


Fig. 9.

π, φ und ϑ sind die durch die kritischen Daten reduzierten Drucke, Volumina und Temperaturen. s ist der kritische Koeffizient. $\mathfrak{B}$ der reduzierte Virialkoeffizient.

Trägt man die reduzierten Virialkoeffizienten aller möglichen Normalstoffe als Funktion der kritischen Temperatur auf, so erhält man eine kontinuierliche Kurve. Diese von Dipoleigenschaften ganz unabhängige Korrespondenz der reduzierten Virialkoeffizienten der Normalstoffe, auf die Wohl mit Nachdruck hingewiesen hat, tut überzeugend dar, dass bei der

[1]) Bei den Halogenwasserstoffen geht das Überwiegen des wellenmechanischen Effektes über den Orientierungseffekt schon qualitativ aus dem Ansteigen der Verdampfungswärmen und Siedepunkte von *HCl* bis *HJ* hervor im Gegensatz zum Dipolmoment, das in dieser Reihenfolge abnimmt. Eucken, loc. cit. Bei H_2S geht der vorherrschende wellenmechanische Effekt auch daraus hervor, dass bis zu $T = 103{\cdot}6$ die H_2S-Moleküle im fester Gitter frei rotieren. K. Clusius, Z. Elektrochem. **39**, 598. 1933. [2]) Der guten Übereinstimmung der a-Werte bei *NO* ist weniger Gewicht beizulegen. Die Tatsache, dass *NO* eine Ausnahme macht, geht auch aus einer anormalen hohen Troutonschen Konstanten hervor. Ferner findet auch London (loc. cit.), bei Annahme rein wellenmechanischer Störungen Anomalien bei der theoretischen Berechnung der Sublimationswärmen des festen *NO*. Da *NO* kein Dipolmoment hat, kann man das anomale Verhalten zur Bildung von *NO* nicht auf Dipolassoziation zurückführen, sondern die Neigung zur Bildung von N_2O_2 steht wahrscheinlich in ursächlichem Zusammenhang damit, dass *NO* einen $^2\Pi$-Zustand als Grundzustand hat, also unabgesättigte Spins, die nach London-Heitler die Tendenz haben werden sich anzuziehen.

Wechselwirkung das Dipolmoment eine nur untergeordnete Rolle spielt und der Wechselwirkung aller Normalstoffe ein einheitliches Potentialgesetz zugrunde liegen muss.

In Fig. 9 sind die reduzierten Virialkoeffizienten von CH_3Cl, SO_2, $(CH_3)_2O$, CO_2, C_3H_8, H_2S, C_6H_6, CH_3COCH_3 aufgetragen und durch eine Kurve miteinander verbunden. Die $\mathfrak{B}$-Werte für $(CH_3)_2O$ und CH_3Cl sind den Arbeiten von K. WOHL entnommen. Propan wurde aus dem Normallitergewicht berechnet; die $\mathfrak{B}$-Werte von Benzol und Aceton sind von EUCKEN und L. MEYER[1]) gemessen. Aceton gehört schon zu den Molekülen, bei denen in dem untersuchten Temperaturgebiet Orientierungseffekte in Erscheinung treten, wie man aus dem steilen Verlauf der punktierten in Fig. 9 eingezeichneten $\mathfrak{B}\,\vartheta$-Kurve ersieht. Die reduzierten Virialkoeffizienten der stärker assoziierten Stoffe fallen aus der Kurve Fig. 9 heraus.

Zusammenfassung.

Im Hinblick auf die grosse Bedeutung der Molekülverbindungschemie, nicht zum mindesten auch für Fragen der homogenen Katalyse, erscheint es notwendig, eine allgemeine physikalische Deutung und Systematik der Nebenvalenz zu geben unter Verknüpfung der auf physikalischer Seite über VAN DER WAALSsche Kräfte gemachten Erfahrungen mit den auf chemischer Seite, bezüglich Molekülverbindungen gewonnenen Ergebnisse (Abschn. I).

1. Es wird postuliert, dass die sogenannten Restaffinitäten der Chemie den VAN DER WAALSschen Kräften qualitativ gleichzustellen sind, es muss dabei aber auf die sogenannte Übergangsfälle zur Hauptvalenz besonders geachtet werden (Abschn. II).

2. Es wird nach einem allgemeinen, kurzen Überblick über die bisher über die Natur der VAN DER WAALSschen Kräfte bestehenden Ansichten (Abschn. III) ein Schema gegeben über die bei Molekülverbindungen möglichen Bindungsarten und dazu einige Beispiele (Abschn. IV). Bei grösseren Molekülen wird in besonderem darauf eingegangen, dass sich die einzelnen Molekülbezirke prinzipiell verschieden verhalten können.

3. Es ist noch nicht möglich, alle Erscheinungen der Molekülverbindungschemie in das allgemeine Schema einzuordnen, da es vorläufig noch an hinreichenden physikalischen Messungen an einem

[1]) A. EUCKEN und L. MEYER, loc. cit.

grösseren Molekülverbindungsmaterial fehlt. Ausserdem erscheint es, bevor man zu den eigentlichen Molekülverbindungen übergeht, erforderlich, noch einiges Prinzipielles über die zwischenmolekularen Wechselwirkungen der Moleküle im allgemeinen zu sagen. Es wurde in der vorliegenden Arbeit hierbei vorwiegend der Gaszustand berücksichtigt.

4. Es wird auf das Wohlsche Einteilungsprinzip in permanente Gase und Normalstoffe einerseits und assoziierte Stoffe andererseits eingegangen, und speziell die Frage erörtert, ob und inwieweit die assoziierten Stoffe eine Sonderstellung einnehmen (Abschn. V).

5. Es ergibt sich: Erstens, dass die assoziierten Moleküle in bezug auf die Natur und Wirkungsweise zwischenmolekularer Kraftwirkungen keineswegs prinzipiell von den Normalstoffen verschieden sind. Zweitens, dass man Orientierungseffekte nicht ausschliesslich auf die Wirkung von Dipol- und Quadrupolkräften zurückführen darf, sondern es können auch Orientierungseffekte bei Wechselwirkung mit Londonschen Kräften auftreten. Ausserdem gibt es Fälle (*NO*), bei denen Orientierungseffekte im Gaszustand beobachtet werden, die aber weder auf Dipoleffekte zurückgeführt werden können, noch mit London-Effekt etwas zu tun haben.

6. Es werden Überlegungen angestellt, wann das Überwiegen bestimmter Effekte theoretisch zu erwarten ist (Abschn. VI). Speziell werden diese Überlegungen durch Anziehungspotentialkurven ergänzt, die für die Moleküle H_2S, SO_2, H_2O, NH_3 und HCN berechnet wurden. Es ergibt sich die Notwendigkeit, bei solchen Überlegungen zwischen einfachen und zusammengesetzten Molekülen zu unterscheiden. Auf das besondere Verhalten der zusammengesetzten Moleküle wird besonders eingegangen (Abschn. VI, B).

7. In einem Anhang (Teil II) wird nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen einer theoretischen Berechnung des Virialkoeffizienten und seiner Temperaturabhängigkeit (Abschn. I) ein Abriss gegeben über das Verhalten der Moleküle im Gaszustand, auf Grund der Zustandsgleichungen und zwar unter besonderer Berücksichtigung der Wohlschen Arbeiten. Damit soll ein gewisser Überblick über das den Überlegungen im Teil I zugrunde gelegte Erfahrungsmaterial gegeben werden. Das von K. Wohl diskutierte Material wurde nach Möglichkeit erweitert und ergänzt.

Über den Bindungscharakter in den Halogenwasserstoffen auf Grund absoluter Intensitätsmessungen der ultraroten Grundschwingungsbanden.

Von

E. Bartholomé.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 33.)

Es wird eine Methode entwickelt, die gestattet, aus Messungen bei einer Schichtdicke und einem Druck die absoluten Intensitäten ultraroter Absorptionsbanden zu bestimmen. Der Grundgedanke ist der, so grosse Fremdgasdrucke dem absorbierenden Gas zuzusetzen, dass die Feinstruktur infolge der Druckverbreiterung der Rotationslinien verschwindet. Nach diesem Prinzip werden die Grundschwingungsbanden von *HCl*, *HBr* und *HJ* gemessen. Es ergeben sich für die Übergangswahrscheinlichkeit B_0^1 die Werte: $1{\cdot}93 \cdot 10^{15}$, $1{\cdot}67 \cdot 10^{15}$ und $0{\cdot}35 \cdot 10^{15}$, für die effektive Ladung ε die Werte $0{\cdot}086\,e$, $0{\cdot}075\,e$ und $0{\cdot}033\,e$. Es wird gezeigt, dass sich diese kleinen Werte von ε nur mit einer homöopolaren Bindung in den Halogenwasserstoffen vereinbaren lassen.

§ 1.

Wenn man den grossen Fortschritt betrachtet, den in den letzten 10 Jahren die Ultrarotforschung erfahren hat, wundert man sich über die geringe Beachtung, die ein so wichtiges Teilgebiet wie die Frage der Intensitätsmessung bislang gefunden hat. Man richtete im allgemeinen sein Hauptaugenmerk darauf, die Lage der Absorptionsmaxima mit möglichster Genauigkeit festzustellen und begnügte sich mit sehr qualitativen Angaben über die Intensität der Absorption. Derartige Lagemessungen genügten für die Aufklärung der geometrischen und dynamischen Eigenschaften der untersuchten Moleküle. Gerade bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Halogenwasserstoffen kann diese Frage als sehr weitgehend gelöst angesehen werden. Dennoch muss eine Intensitätsmessung als willkommene Bereicherung unserer Kenntnisse über den Molekülbau angesehen werden, da eine solche Messung uns eine Aussage über die elektrischen Eigenschaften des Moleküls liefert, die wir aus einer blossen Lagemessung von Spektrallinien nicht erhalten können. Die Intensität einer Linie hängt nämlich ab von dem elektrischen Moment, das dem betreffenden Übergang zugeordnet ist. Bezeichnen wir das Dipolmoment eines Moleküls (das bei zweiatomigen Molekülen eine Funktion des Abstandes r der beiden Kerne ist) mit μ, so ist für die Intensität einer

Grundschwingungsbande die Grösse $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r=r_0} dr$, und weil wir dr aus den Lagemessungen berechnen können, der Ausdruck $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}$, die Ableitung des statischen Dipolmomentes nach r an der Stelle $r = r_0$ massgebend. $\frac{d\mu}{dr}$ hat die Dimension einer Ladung und wird nach DENNISON[1]) als effektive Ladung ε bezeichnet. Es ist die Ladung, die sich bei der Schwingung verschiebt.

Eine vollständige Kenntnis der Funktion $\mu = f(r)$ würde uns Aufschluss über den homöo- bzw. heteropolaren Charakter der Bindung in dem betreffenden Molekül geben können. Bei homöopolarer Bindung muss μ bei grossen r Null werden, während es bei heteropolarer Bindung gegen den Grenzwert $e \cdot r$ gehen muss. Experimentell bekannt ist nun im allgemeinen nur der Punkt μ_0, das statische Dipolmoment. Es ist einleuchtend, dass eine Kenntnis der Ableitung der Funktion an der Stelle r_0, die uns die Intensitätsmessung liefert, Aufklärung über ihren weiteren Verlauf und damit Hinweise auf den Bindungscharakter geben kann.

Der eigentliche Grund für die Seltenheit einwandfreier Intensitätsmessungen im ultraroten Spektralgebiet sind die erheblichen experimentellen Schwierigkeiten, die sich solchen Messungen entgegenstellen. Diese Schwierigkeiten sind schon oft hervorgehoben worden[2]), so dass sie hier nur kurz skizziert zu werden brauchen. An sich hat man bei einer Ultrarotmessung den Vorteil gegenüber dem Arbeiten im photographischen Gebiet, dass man die Absorption direkt durch Vergleich zweier Energiemessungen erhält und man nicht den Umweg über die Schwärzung der photographischen Platte machen muss. Doch kann man diesen Vorteil im allgemeinen nicht ausnutzen, da innerhalb des Spektralbereiches, der gleichzeitig auf den Empfänger fällt, der Extinktionskoeffizient eine stark veränderliche Grösse ist. Man erhält dann aus einer Einzelmessung nur scheinbare Werte des Extinktionskoeffizienten, aus denen man über seine absolute Grösse noch keine Aussagen machen kann. Die einfachste Lösung dieser Schwierigkeit wäre, die spektrale Spaltbreite so eng zu machen, dass der Extinktionskoeffizient K_ν innerhalb dieses Bereiches praktisch konstant bleibt. Dies scheitert aber bis jetzt noch an der geringen Intensität der zur Verfügung stehenden Strahlungsquellen bzw. an der Unempfindlichkeit

[1]) D. M. DENNISON, Physic. Rev. **31**, 503. 1928. [2]) CL. SCHÄFER und F. MATOSSI, Das ultrarote Spektrum, S. 207. Berlin 1930.

der Empfänger. Wenn es gelingt diese Schwierigkeit zu überwinden, wird jede Ultrarotmessung automatisch zu einer Intensitätsmessung werden.

Man hat sich bis jetzt in der Weise geholfen, dass man die Absorption bei mehreren Schichtdicken gemessen hat. Die von einer Linie absorbierte Energie ist gegeben durch:

$$J_0 - J = J_0 \int (1 - e^{-K_\nu x})\, d\nu, \qquad (\mathrm{I}, 1)$$

wobei die Integration über die gesamte Linienbreite zu erstrecken ist. Wie man leicht sieht, erhält man den integralen Extinktionskoeffizienten $\int K_\nu d\nu$, wenn man die scheinbare Absorption $A = \frac{J_0 - J}{J_0}$ als Funktion der Schichtdicke x aufträgt und den Differentialquotienten dieser Funktion an der Stelle $x = 0$ ermittelt:

$$\int K_\nu d\nu = \left(\frac{dA}{dx}\right)_{x=0}. \qquad (2)$$

Nach diesem Prinzip hat Bourgin[1]) die Intensitäten der Rotationslinien in der Grundschwingungsbande und Dunham[2]) mit der im wesentlichen gleichen Apparatur die Intensität des ersten Obertones von *HCl* gemessen. Wie bei allen Methoden, die ihre Resultate aus Differentialquotienten experimentell bestimmter Kurven erhalten, müssen bei solchen Messungen erhöhte Anforderungen an die Messgenauigkeit gestellt werden, da das Ergebnis sehr empfindlich gegen geringe Fehler der gemessenen Werte $J_0 - J$ ist. Nun sind gerade bei kleinen Schichtdicken, wo die höchsten Anforderungen hinsichtlich der Genauigkeit gestellt werden müssen, da die Kurven $A = f(x)$ bei kleinen Werten von x stark gekrümmt sind, die Messungen den grössten Fehlermöglichkeiten ausgesetzt. Abgesehen von der Schwierigkeit einer genauen Bestimmung der Schichtdicke (es handelt sich dabei um Bruchteile eines Millimeters) und den Fehlerquellen, die durch eine Adsorption der Gase an den Verschlussplatten hereinkommen können, ist der Umstand zu berücksichtigen, dass sich in diesen Fällen die Absorption darstellt als kleine Differenz zweier grosser Zahlen. Man kann also diese Lösung des Problems nicht als ideal bezeichnen.

Dem letzteren Übelstande versuchte Matheson[3]), der die Intensität des Grund- und ersten Obertones von *CO* gemessen hat, dadurch abzuhelfen, dass er die in das Gas hineingeschickte und die vom Gase absorbierte Energie getrennt nach zwei verschiedenen Methoden ge-

[1]) D. G. Bourgin, Physic. Rev. **29**, 794. 1927. [2]) J. L. Dunham, Physic. Rev. **34**, 438. 1929. [3]) L. A. Matheson, Physic. Rev. **40**, 813. 1932.

messen hat. Es ist aber zu bezweifeln, ob mit diesem Vorgehen ein Fortschritt erzielt worden ist. MATHESON verzichtet nämlich damit auf den ungeheuren Vorteil, den eine Relativmessung bietet und er muss mit allen Schwierigkeiten und Fehlerquellen rechnen, die eine Absolutbestimmung der Strahlungsenergie mit sich bringt.

§ 2.

Bei dieser Sachlage erschien es vorteilhaft, das Prinzip der Extrapolation auf die Schichtdicke Null ganz fallen zu lassen. DENNISON[1]) hat als erster auf eine Möglichkeit hingewiesen, aus Messungen bei einer Schichtdicke absolute Intensitäten zu bestimmen. Der Grundgedanke dieser Methode ist folgender: Der Extinktionskoeffizient ist innerhalb des auf den Empfänger fallenden Spektralbereiches unter den gewöhnlichen Bedingungen stark veränderlich. Wenn wir die Spaltbreite nicht enger wählen können, müssen wir K_ν unter Konstanthaltung von $\int K_\nu d\nu$ so verändern, dass es innerhalb der vorgegebenen Spaltbreite konstant (oder nur sehr langsam veränderlich) wird. Die starke Veränderlichkeit von K_ν rührt daher, dass die Banden aus scharfen Rotationslinien bestehen. Wenn wir die gestellte Aufgabe erfüllen wollen, so müssen wir die Breite dieser Rotationslinien so erhöhen, dass die Spaltbreite wesentlich enger wird als die Linienbreite.

Einen Weg zu diesem Ziele zeigen ältere Arbeiten von V. BAHR[2]) und von HERTZ[3]). Diese Forscher untersuchten die Abhängigkeit der Gesamtabsorption einer Bande vom Druck. Uns interessieren hier ihre Ergebnisse über den Einfluss von Fremdgaszusätzen auf die Stärke der Absorption. In den angeführten Arbeiten ist eine Reihe von sogenannten Druckkurven angegeben, in denen die scheinbare Absorption in Abhängigkeit vom Druck des Fremdgases aufgetragen ist. Diese Kurven haben alle ein ähnliches Aussehen. Bei niederen Drucken steigt die Absorption mit dem Druck sehr schnell an und zwar fast so stark, als ob man an Stelle des Fremdgases die gleiche Menge des absorbierenden Gases hinzugefügt hätte. Bei höheren Drucken (E. V. BAHR ist teilweise bis zu 5 Atm. gegangen) geht die Absorption bei einigen Gasen gegen einen Grenzwert. Eine weitere Druckerhöhung ändert die Stärke der Absorption nicht mehr. Sie ist dann in diesem Gebiete der eingefüllten Gasmenge proportional. Es gilt also wieder

---

[1]) D. M. DENNISON, Rev. Mod. Phys. **3**, 286. 1931. [2]) E. v. BAHR, Ann. Physik **29**, 780. 1909; **33**, 585. 1910. [3]) G. HERTZ, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **13**, 617. 1911.

das BEERsche Gesetz. Bei anderen und zwar bei den „leichten Gasen" wird dieser Grenzwert noch nicht erreicht, doch ist auch hier der gleiche Charakter der Kurven zu erkennen.

Eine Erklärung dieser Ergebnisse gibt die LORENTZsche Theorie der Stossdämpfung. Infolge der Druckerhöhung stossen die absorbierenden Moleküle häufiger mit anderen Molekülen zusammen. Bei einem Zusammenstoss ändert die Rotation der Moleküle ihre Phase. Es kann also nur ein endlicher Wellenzug des einfallenden Lichtes absorbiert werden. Die so erzwungene Verkürzung der Kohärenzlänge führt zu einer Linienverbreiterung. Diese Verbreiterung ist symmetrisch und proportional der Stosszahl. Bei niederen Drucken hat sie zur Folge, dass die Gesamtabsorption steigt, da die Erhöhung von K_ν an den Seiten der Linien mehr ausmacht als die Verminderung in der Mitte. Wenn die Halbwertsbreite der Linien in die Grössenordnung des Linienabstandes gerückt ist, tritt an die Stelle der einzelnen Rotationslinien ein Kontinuum und eine weitere Verbreiterung hat keinen Einfluss mehr auf die Gesamtabsorption. Je enger der Abstand zwischen den einzelnen Rotationslinien ist, um so eher wird dieser Zustand erreicht.

Bestätigt werden diese Anschauungen durch eine Arbeit von BECKER[1]), der die Form der Rotationslinien in der ersten Obertonbande von *HCl* in der Abhängigkeit vom Druck mit einem Gitterspektroskop untersucht hat. Er hat allerdings nicht Zusatzgas verwendet, sondern *HCl* selbst bis zu einem Druck von 11 Atm. untersucht. Doch ändert das nichts Prinzipielles an unseren Überlegungen. Bei diesen Drucken zeigen sich die Rotationslinien nur noch in der Form von kleinen wellenförmigen Erhebungen und Versenkungen über einem kontinuierlichen Untergrund. Wichtig ist das Ergebnis dieser Arbeit, dass die Linienbreite sich allein durch Stossverbreiterung erklären lässt. Die Linien verschieben sich nicht und sind symmetrisch verbreitert. Man darf also annehmen, dass nur die Phasenänderung der Rotation in diesem Spektralgebiet die Linienform beeinflusst und dass kräftigere Eingriffe in das Molekül, die eventuell das elektrische Moment des Überganges beeinflussen könnten, trotz der grossen Stosszahl keine Rolle spielen.

Der Weg, der nun in der Auswertung dieser Resultate zu einer Intensitätsmessung beschritten werden muss, ist klar. Man muss das

[1]) H. BECKER, Z. Physik **59**, 583. 1930.

Gas unter so hohem Fremdgasdruck untersuchen, dass an die Stelle der Rotationslinien ein gleichmässiges Kontinuum getreten ist. Dann ist auch bei der geringen Dispersion einer Prismenapparatur K_ν innerhalb der Spaltbreite nur sehr wenig veränderlich und eine einzelne Ausmessung der Bande bei diesem Druck liefert dann sofort die absolute Intensität. Der Fremdgasdruck ist dabei so hoch zu wählen, dass man den erwähnten Grenzwert erreicht hat, bzw. bis man ihn mit Sicherheit extrapolieren kann. In dieser Arbeit sind die Halogenwasserstoffe unter 60 Atm. Luftzusatz untersucht worden.

Die Vorteile der hier angewandten Methode gegenüber der älteren dürften in folgenden bestehen: Es genügt zur Intensitätsbestimmung eine Messung bei einer Schichtdicke. Man kann die Menge des absorbierenden Gases so wählen, dass man die günstigsten Verhältnisse von J_0 zu J erhält. Man erhält den integralen Extinktionskoeffizienten durch Auszählen der direkt bestimmten Fläche und hat nicht die Schwierigkeit, den Differentialquotienten einer gemessenen Kurve aufsuchen zu müssen. Es tragen die Teile des Spektrums am meisten zum Integral $\int K_\nu d\nu$ bei, die man am genauesten messen kann, während eine grössere Unsicherheit an den Rändern der Bande die Messgenauigkeit nicht merklich beeinflusst.

§ 3.

Die Anordnung der Apparatur ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben. Als Strahlungsquelle diente ein Nernst-Stift N. Nach Austritt aus der Kammer, die den Nernst-Stift enthielt, konnte der Strahl durch eine Messing- (bzw. Glas-)klappe K abgesperrt werden. Als Spektralapparat stand ein Prismenspektroskop mit einem 60° Steinsalzprisma von 4 cm Höhe und 5·5 cm Kantenlänge zur Verfügung. Als Empfänger diente ein Mikroradiometer M.

Die Absorptionsgefässe befanden sich bei A. Es wurden zwei Gefässe verwendet, die abwechselnd in den Strahlengang eingeschaltet werden konnten. Fig. 2 gibt einen Längsschnitt durch ein Absorptionsrohr. Als Verschlussfenster dienten 20 mm starke Platten aus KCl.

Die beiden Absorptionsrohre waren mit je zwei Trägern auf einen Stahlschlitten montiert. Dieser lief auf zwei Stahlschienen senkrecht zum Strahlengang und wurde durch einen Schnurzug vom Beobachtungsplatz aus hin und her gezogen. Zwei Anschlagschrauben sorgten dafür, dass der Schlitten immer in die gleiche Stellung zum Strahlengang gezogen wurde.

Die Gaszuleitungsrohre waren Kupferkapillaren von 3 mm äusserem Durchmesser und 0·5 mm Wandstärke. Sämtliche Verbin-

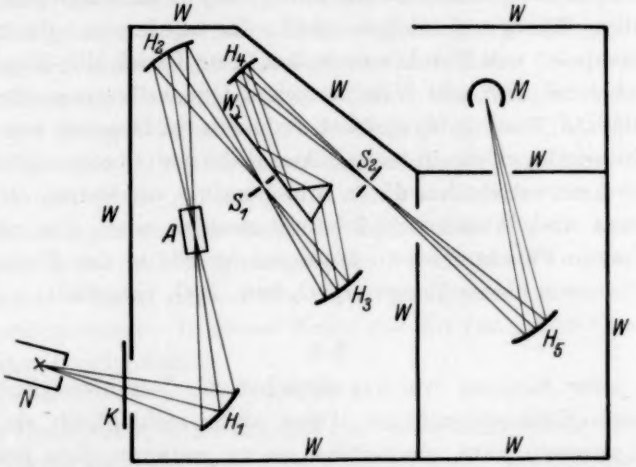


Fig. 1. Schema des Strahlenganges. *N* Nernststift (110 Volt, 1 Amp.). *K* Verschlussklappe aus Metall bzw. Glas. $H_1 - H_5$ Hohlspiegel. *A* Absorptionsgefässe. $S_1(S_2)$-Eintritts-(Austritts-)spalt. *W* Wadsworthspiegel. *M* Mikroradiometer.

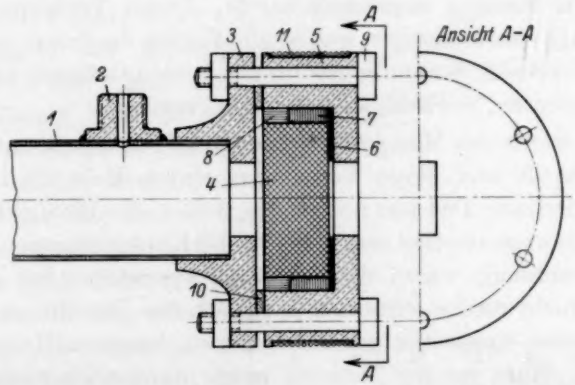


Fig. 2. Querschnitt durch ein Absorptionsrohr. 1. Stahlrohr, 1·2 mm Wandstärke, 30 mm ⌀, 85 mm Länge. 2. Einfüllstutzen. 3. Messingköpfe. 4. *KCl*-Platten, 20 mm stark. 5. Messingbuchse. 6. Gummiring. 7. Klebwachs. 8. Paraffin. 9. Stahlbolzen. 10. Bleidichtung. 11. Heizwicklung.

dungsstellen waren hartgelötet. Zum Regulieren des Gasstromes dienten Stahlventile. Der Druck der Zusatzluft wurde mit technischen Federmanometern gemessen.

Die Halogenwasserstoffe wurden aus den konzentrierten Säuren durch Wasserentziehung gewonnen. Die entwickelten Gase wurden durch konzentrierte Schwefelsäure bzw. Phosphorpentoxyd getrocknet. Eine weitere Reinigung erfolgte nicht. Es wurden nur die reinsten Reagentien p. A. von Merck verwendet. Der Druck des eingefüllten Gases wurde bei HCl und HBr an einem Quecksilbermanometer abgelesen, bei HJ, das mit Hg reagiert und auch bei Drucken von 7 Atm. untersucht wurde, an einem technischen Federmanometer. Als Fremdgas wurde Luft verwendet, die in drei Bomben mit festem KOH von Kohlensäure und Wasserdampf befreit worden war. Um auch die letzten Spuren Feuchtigkeit zu entfernen, wurde in das Absorptionsgefäss selbst eine kleine Menge H_2SO_4 bzw. P_2O_5 eingefüllt.

§ 4.

Vor jeder Messung wurden zunächst die Durchlässigkeiten der beiden leeren Gefässe bestimmt. Diese waren nicht gleich, da es sehr mühevoll gewesen wäre, die Gefässe so zu justieren, dass genau die gleichen Teile des Strahlenbündels ausgeblendet wurden. Es wurde darum so vorgegangen, dass das Verhältnis der Durchlässigkeit des leeren Messgefässes zu der des Vergleichsgefässes als Nullwert der eigentlichen Messung angesehen wurde. Dieses Verfahren erscheint auch deshalb zweckmässiger, weil so alle Fehler, die durch verschiedene Reflexionsverluste, Streuung usw. in den beiden Gefässen das Resultat fälschen könnten, automatisch eliminiert werden.

Dann wurde das Messgefäss gründlich mit dem zu untersuchenden Gas ausgespült und dieses Vorgehen mehrere Male im Laufe eines Tages wiederholt. Das war notwendig, weil 1. die Bleidichtungen mit den Halogenwasserstoffen reagierten, 2. die Kupferleitungen mit Oxydspuren verunreinigt waren, die sich durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure nicht restlos entfernen liessen, 3. das Paraffin, mit dem die Eisenteile der Apparatur geschützt waren, langsam Halogenwasserstoff löste. Kurz vor der Messung wurde dann noch einmal frisches Gas eingefüllt und der Auslassstutzen geschlossen. Es wurde dann das Gas auf den gewünschten Druck gebracht und Pressluft bis 60 Atm. eingefüllt. Um zu kontrollieren, ob während der Messung der Partialdruck des Halogenwasserstoffes gesunken war, wurde zu Beginn jeder Messung die Stelle der stärksten Absorption gemessen und nach Beendigung des Versuches diese Messung wiederholt. Dabei konnte nie eine Änderung der Absorption festgestellt werden, die ausserhalb

der Fehlergrenze lag. Das Vergleichsgefäss wurde stets mit derselben Menge Luft gefüllt. Das war notwendig, weil die Banden der Halogenwasserstoffe teilweise in das Gebiet der Kohlensäureabsorption fallen und bei den grossen eingefüllten Luftmengen schon ein kleiner Prozentgehalt an Kohlensäure das Resultat merklich hätte fälschen können.

Die Messungen erfolgten derart, dass 1. der Nullpunkt des Mikroradiometers festgestellt wurde, 2. der Ausschlag bei Einschaltung des Vergleichgefässes, 3. bei Einschaltung des Versuchsgefässes gemessen wurde, 4. und 5. die Ablesungen 2 und 1 wiederholt wurden. Aus diesen Ablesungen wurden dann durch Mittelbildung die Durchlässigkeiten des Mess- und Vergleichgefässes bestimmt. Für jede Stellung des Prismas wurden diese Ablesungen wenigstens viermal hintereinander vorgenommen. In dieser Weise wurden von jedem Gas mehrere Messreihen durchgeführt.

1. *HCl.*

Die Spaltbreite, unter der das Gas untersucht wurde betrug etwa 800 Å. Dieses Intervall entspricht einer Drehung des Prismas um 30″. Die Ablesungen erfolgten jeweils nach einer Drehung um 10″. Als günstigster Partialdruck des *HCl* erwies sich ungefähr 760 mm *Hg*. Fig. 3 gibt die Druckkurve wieder, die beim Punkte $\lambda = 3{\cdot}4\ \mu$, dem Maximum des *R*-Zweiges aufgenommen ist. Man sieht, dass bei Zusatz von 60 Atm. Luft der Grenzwert der Absorption noch nicht erreicht ist. Auch erscheint eine sichere Extrapolation ohne physikalische Annahmen noch nicht möglich. Es wurde darum folgender Weg beschritten. Die scheinbare Absorption, die man bei endlichen Spalt misst, ist eine Funktion des Verhältnisses Linienbreite zu Linienabstand. Die Druckkurven der drei Halogenwasserstoffe müssen sich also bei passender Wahl eines Massstabes, in dem als Parameter der Linienabstand auftritt, durch eine gemeinsame Kurve darstellen lassen. Nun beträgt bei *HCl* der Abstand der Rotationslinien in der Grundbande $20{\cdot}5\ cm^{-1}$, bei *HBr* $16{\cdot}5\ cm^{-1}$ und bei *HJ* etwa $12{\cdot}5\ cm^{-1}$. Wenn man nun

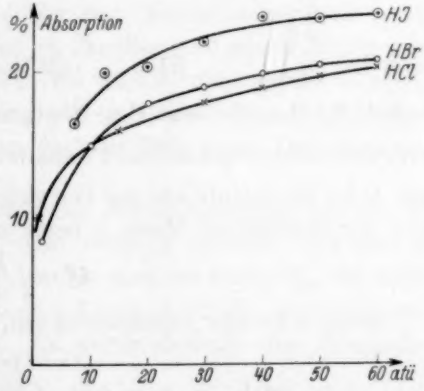


Fig. 3. Druckkurven.

die Druckkurven der drei Gase in einem Druckmassstab aufträgt, der im Verhältnis 1 : 20·5, 1 : 16·5 bzw. 1 : 12·5 reduziert ist, gelingt es, die drei Kurven innerhalb der Fehlergrenzen zur Deckung zu bringen. Nur die Punkte bei den niedersten Drucken fallen jedesmal aus der reduzierten Kurve etwas heraus. Das entspricht dem Ergebnis früherer Arbeiten, dass Dipolgase, in diesem Falle die absorbierenden Gase selbst, die ja unter verschiedenen Partialdrucken untersucht wurden, eine viel grössere Linienverbreiterung bewirken als Luft. Aus der reduzierten Kurve konnte man dann die Druckkurve von HCl bis 100 Atm. extrapolieren. Der Wert der Absorption bei diesem Druck entspricht dem gemessenen Punkt: 60 Atm. bei HJ und kann dem Grenzwert gleichgesetzt werden. So gelangt man zu Werten von K_ν, die um 7 % höher liegen als die bei 60 Atm. ermittelten.

Um zu der Übergangswahrscheinlichkeit

$$B_0^1 = \frac{c}{h N_0} \int \frac{K_\nu}{\nu} d\nu \qquad \text{(IV, 1)}$$

zu gelangen, wurde die Funktion $\frac{K_\nu}{\nu}$ aus dem Mittelwert aller Messungen berechnet und in einem K_ν, ν-Diagramm aufgetragen. Die Integration erfolgte dann durch Auszählen. Es ergab sich

$$B_0^1 = 1{\cdot}93 \cdot 10^{15}.$$

Nun ist

$$B_0^1 = \frac{2\pi^3}{3h^2} \cdot (M_0^1)^2 = \frac{2\pi^3}{3h^2} (\varepsilon \cdot Q)^2, \qquad (2)$$

wobei M_0^1 das Moment des Überganges vom Schwingungszustand 0 in den Schwingungszustand 1 bedeutet. ε ist die effektive Ladung $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}$, und Q ist die Amplitude der Schwingung, die man aus der Frequenz ν und der reduzierten Masse μ berechnen kann:

$$Q^2 = \frac{h}{2\pi\mu\nu}. \qquad (3)$$

Setzt man alle Zahlenwerte ein, so ergibt sich

$$\varepsilon = 0{\cdot}086\, e,$$

wenn e die Elementarladung bedeutet.

II. *HBr*.

Die Spaltbreite unter der HBr untersucht wurde, betrug 45″, das sind 1200 Å. Die Ablesungen erfolgten jeweils nach einer Drehung des Prismas um 15″. Als günstiger Partialdruck des HBr erwies sich etwa 1100 mm Hg. Die Druckkurve, die wieder im Maximum des R-Zweiges aufgenommen worden ist, ist in Fig. 3 eingetragen worden.

Auch bei HBr ist bei 60 Atm. noch nicht das Maximum erreicht. Die Extrapolation ergab, dass die bei 60 Atm. gemessenen K_ν-Werte mit dem Faktor 1·02 multipliziert werden müssen. Es ergab sich:

$$B_1^0 = 1{\cdot}67 \cdot 10^{15}$$

und

$$\varepsilon = 0{\cdot}075\ e.$$

III. *HJ*.

HJ besitzt eine viel schwächere Absorption als die übrigen Halogenwasserstoffe. Von der Bande ist bisher nur bekannt, dass sie in der Gegend von 4·5 μ liegt. CZERNY[1]) hat nach ihr gesucht und glaubt für die Nullinie den Wert $\approx 2240\ \mathrm{cm}^{-1}$ angeben zu können. SALANT und SANDOW[2]) geben eine RAMAN-Frequenz von $2216\ \mathrm{cm}^{-1}$ an. In dieser Arbeit ist zwar die Absorption von HJ eindeutig nachgewiesen, doch kann über die genaue Lage im Spektrum nicht sehr viel gesagt werden, da nur Steinsalzdispersion zur Verfügung stand und eine grosse Spaltbreite verwendet wurde. Für die Lage der Nullinie kann man aus unseren Messungen den Wert $\lambda = 4{\cdot}5 \pm 0{\cdot}2\ \mu$ angeben.

Die Spaltbreite, unter der HJ untersucht wurde, betrug 1′, das sind etwa 1400 Å. Die Spaltbreite musste hier so gross gewählt werden, weil wegen der Kohlensäureadsorption der Luft nur geringe Energiemengen zur Verfügung standen. Um den Kohlensäuregehalt nach Möglichkeit herabzusetzen, wurden in das Zimmer grosse Teller mit Natronkalk und festem KOH gestellt, die täglich frisch gefüllt wurden. Auf diese Art wurde die Absorption auf ein erträgliches Mass herabgesetzt. Die Ablesungen erfolgten jeweils nach einer Drehung des Prismas um 20″.

Als Partialdruck des HJ wurde der Sättigungsdruck des Gases, der bei Zimmertemperatur etwa 7 Atm. beträgt, gewählt. Bei diesem Druck konnte man nicht mehr wie bei den anderen Gasen N_0, die Zahl der absorbierenden Moleküle, aus dem Druck nach der Zustandsgleichung für ideale Gase berechnen. Es wurde deshalb eine Zustandsgleichung von der Form:

$$pv = RT + Bp \qquad (4)$$

angenommen. B wurde aus der im LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Gasdichte bei 273° und 1 Atm. zu $-350\ \mathrm{cm}^3$ berechnet. Wenn wir dann N_0 aus dem Druck berechnen wollen, müssen wir anstatt 7 Atm. 7·7 Atm. in die Gasgleichung einsetzen.

---

[1]) M. CZERNY, Z. Physik **44**, 254. 1927. [2]) E. O. SALANT und A. SANDOW, Physic. Rev. **37**, 373. 1931.

Die Druckkurve ist in Fig. 3 eingetragen. Trotz der erheblichen Streuung der Messwerte, die durch die ungünstigen Arbeitsbedingungen im Gebiete um 4·5 μ verursacht werden, sieht man, dass bei 60 Atm. Luftzusatz der Grenzwert der scheinbaren Absorption erreicht ist. Es ergab sich:

$$B_0^1 = 0{\cdot}35 \cdot 10^{15}$$

und

$$\varepsilon = 0{\cdot}033\, e.$$

Bourgin (loc. cit.) hat für ε bei HCl den Wert 0·173 e angegeben, der doppelt so gross ist als der unserige. Diese Abweichung liegt weit ausserhalb der Fehlergrenzen und es scheint, dass Bourgin noch nicht genügend kleine Schichtdicken gewählt hat, um die Tangente am Punkte $x = 0$ mit Sicherheit extrapolieren zu können. Nach den Erörterungen der §§ 1 und 2 halte ich die in dieser Arbeit angewandte Methode für zuverlässiger und der Wert $0 \cdot 086\, e$ scheint mir der sicherere zu sein.

Die Fehlergrenze ist im wesentlichen durch die Ablesegenauigkeit festgelegt. Durch die grosse Anzahl der Ablesungen war es möglich, die Werte $J_0 - J$ bis auf 5% festzulegen. Dazu kommen noch kleine Fehler bei der Bestimmung von N_0 und bei der Extrapolation auf den Druck ∞. Der Fehler von B_0^1 wird also etwa 6% betragen, wodurch ε auf 3% festgelegt ist. Bei HJ muss man wegen der kleinen Intensität, die bei 4·5 μ zur Verfügung steht, mit der doppelten Fehlergrenze rechnen.

§ 5.

Es soll nun versucht werden, über die Grösse ε bzw. die Funktion $\mu = f(r)$ einige theoretische Aussagen zu machen. Der Theorie sind drei Grenzfälle zugängig, von denen aus eine Berechnung des anschliessenden Verlaufes der Funktion möglich erscheint.

1. Man denkt sich den Halogenwasserstoff entstanden durch Aneinanderführen der entsprechenden Ionen. Für grosse r ist dann das Moment $= e \cdot r$. Wenn die Ionen unendlich starr wären, würde dieser Ausdruck bis zum Gleichgewichtsabstand, der nach dieser Auffassung durch die Summe der beiden Ionenradien gegeben ist, gelten. In Fig. 4 zeigt die ausgezogene gerade Linie diese Funktion. Nun ist aber das statische Dipolmoment der Halogenwasserstoffe erheblich kleiner, z. B. bei HCl 0·17 $e \cdot r$. Dies zeigt schon, dass man sich die Halogenwasserstoffe nicht aus zwei starren Ionen entstanden denken darf. Ein solches Ionenmolekül könnte auch gar keine definierte ultrarote Schwingungsbande besitzen, da die Ionen nicht in einem harmonischen

(oder annähernd harmonischen) Potentialfeld um den Gleichgewichtsabstand schwingen können. Erst wenn man ihre Polarisierbarkeit α mitberücksichtigt, erhält man ein wirkliches Molekül mit definierter Schwingungsfrequenz. Die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit bewirkt, dass das Moment kleiner wird als $e \cdot r$.

DEBYE[1]) hat die Funktion μ berechnet, indem er für α einen konstanten Wert, die aus der Atomrefraktion bekannte Polarisierbarkeit, verwendet. Auf diese Weise erhielt er aber ganz falsche Werte für μ. Beim Abstand r_0 hatte das Moment schon sein Vorzeichen umgekehrt. KIRKWOOD[2]) verbesserte die Methode von DEBYE, indem er mit einer effektiven Polarisierbarkeit des Halogenions im Felde der punktförmigen Ladung des Wasserstoffkernes rechnete. Diese effektive Polarisierbarkeit ist eine Funktion des Abstandes r. Auf diese Weise erhielt er überraschend gute Werte für r_0 und μ_0. Doch muss diese gute Übereinstimmung als Zufall bezeichnet werden. KIRKWOOD gibt selbst an, dass seine Resultate besser sind, als man bei seiner Annäherung erwarten dürfte. Betrachtet man die KIRKWOODsche Kurve, die in Fig. 4 gestrichelt gezeichnet ist, so findet man, dass die Tangente im Gleichgewichtspunkt viel zu steil ist. Eine Berechnung liefert für $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}$ z. B. für HCl den Wert $0{\cdot}9e$, während sich aus den Intensitätsmessungen der zehnmal kleinere Wert $0{\cdot}086e$ ergibt. Man muss also zugeben, dass diese Annäherung, die wir als die heteropolare bezeichnen wollen, da sie einer heteropolaren Bindung der Halogenwasserstoffe entsprechen würde, die Verhältnisse im Molekül ziemlich schlecht wiedergibt.

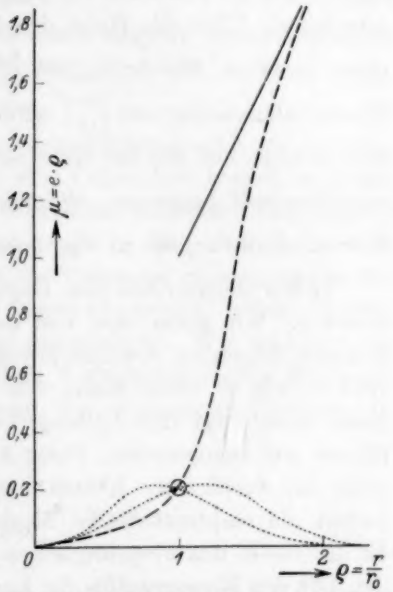


Fig. 4. Theoretisch mögliche μ-Kurven von HCl.

[1]) P. DEBYE, Polare Molekeln, S. 69. Leipzig 1929. [2]) J. G. KIRKWOOD, Physikal. Z. **33**, 259. 1932.

2. Wir denken uns das Molekül entstanden durch Aneinanderführen der beiden neutralen Atome. Diese Näherung können wir als die homöopolare bezeichnen, da sie einer homöopolaren Bindung entspricht. Für grosse Entfernungen ist das Moment 0 und würde bei streng homöopolarer Bindung für alle r 0 bleiben. Durch elektrostatische und Austauschkräfte wird aber bei der Annäherung doch ein Moment erzeugt. Es ist bis jetzt noch nicht möglich gewesen, dieses Moment als Funktion des Abstandes zu berechnen. Man kann nur sagen, dass die Funktion ein Maximum besitzt, da bei $r = 0$ μ wieder 0 sein muss. Über die Höhe des Maximums kann man keinerlei Aussagen machen. Bei $r < r_{max}$ ist $\frac{d\mu}{dr}$ positiv, bei $r > r_{max}$ negativ. Da die Intensitätsmessung nur $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)^2$ liefert, kann man aus der Messung nicht entscheiden, auf welcher Seite des Maximums man sich befindet. Zu experimentell gegebenen Werten von μ_0 und $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)^2_{r_0}$ sind also zwei Kurven denkbar, die in Fig. 4 punktiert gezeichnet sind.

3. Wir denken uns den Halogenwasserstoff auf folgende Art entstanden. Wir gehen aus von dem im periodischen System auf das Halogen folgenden Edelgas mit der Kernladungszahl Z. Diesen Kern spalten wir in einen Kern von der Ladung 1 (Wasserstoff) und in einen Kern von der Ladung $Z-1$ (Halogen). Diese beiden Kerne führen wir auseinander. Dann können wir die Frage überlegen, wie gross das durch diese Abtrennung entstandene Moment ist. Wir erhalten die elektrostatische Störung der Elektronenwolke, wenn wir an die Stelle des ursprünglichen Kernes die Ladung $-Z$ bringen, an den Ort des Wasserstoffes die Ladung 1 und an den Ort des Halogens die Ladung $Z-1$. Man sieht sofort, dass man sich die Abtrennung eines H-Kernes nach der eben beschriebenen Methode in eine beliebige Lage in zwei Schritten vorgenommen denken kann. 1. Durch eine Verschiebung des elektrischen Schwerpunktes, 2. durch eine Auseinanderführung des H- und Halogenkernes derart, dass der durch (1) in die Endlage gebrachte elektrische Schwerpunkt in Ruhe bleibt. Der erste Schritt hat auf die Elektronenwolke die Wirkung einer reinen Translation, ein Moment wird bei diesem Vorgang nicht erzeugt. Wir können also die Kerne von vornherein so auseinander führen, dass der elektrische Schwerpunkt in Ruhe bleibt. Welche Wirkung hat nun eine solche Auseinanderführung auf die Elektronen? Die ursprünglich kugelsymmetrische Ladungsverteilung wird deformiert. An die Stelle der

Eigenfunktion ψ_0[1]) tritt eine gestörte Funktion ψ_s, die man für kleine Störungen schreiben kann in:

$$\psi_s = \psi_0 + \psi'. \tag{V, 1}$$

Das gesuchte elektrische Moment ist nun

$$M_x = e \int \psi_s X \psi_s d\tau, \tag{2}$$

wobei X die Koordinate bedeutet. Nun ist $\int \psi_0 X \psi_0 d\tau = 0$, da das ungestörte Atom als Edelgas Kugelsymmetrie besitzt. Das Moment nimmt also die Form an

$$M_x = 2\, e \int \psi_0 X \psi' \tag{3}$$

wenn wir die Glieder, in die ψ' quadratisch eingeht, vernachlässigen. Wir zerlegen nun ψ', die Störung der Eigenfunktion, in

$$\psi' = \psi'_g + \psi'_u, \tag{4}$$

wobei ψ'_g bei einer Spiegelung an einer Geraden senkrecht zur X-Achse durch den elektrischen Schwerpunkt sein Vorzeichen behält, während ψ'_u bei einer solchen Spiegelung sein Vorzeichen umkehrt. Der Index g bzw. u bedeutet also gerade bzw. ungerade in dem eben definierten Sinne. Für das Folgende wichtig ist die Tatsache, dass ψ_0 wegen der Edelgassymmetrie gerade ist. Dann liefert nämlich ψ'_g keinen Beitrag zum Moment, da der Integrand $\psi_0 X \psi'_g$ ungerade ist. Wir brauchen uns also nur mit ψ'_u zu befassen. Nach dem SCHRÖDINGERschen Störungsverfahren kann ich die ψ'_u durch die ψ_{iu} des ungestörten Atomes darstellen:

$$\psi'_u = \sum_i a_{iu} \psi_{iu} \tag{5}$$

wobei die a_i ausgedrückt sind durch

$$a_{iu} = \frac{\int \psi_0 S \psi_{iu}}{E_0 - E_i}. \tag{6}$$

Dabei bedeutet S das Störungspotential. Dieses Potential zerlege ich wieder in

$$S = S_g + S_u. \tag{7}$$

S_g kann wegen der Symmetrie keinen Beitrag zu a_{iu} und zum Dipolmoment geben. Wir brauchen wieder nur S_u zu betrachten. Zur Ausführung der Integration in (6) trennen wir nun in zwei Bereiche. 1. Für grosse Entfernung vom Schwerpunkt können wir mit der Störung durch das Octupolmoment der Kerne rechnen (wir haben die Kerne so auseinandergeführt, dass sie kein Dipolmoment besitzen). Bezeichnen wir den Abstand des H-Kernes vom elektrischen Schwerpunkt mit ϱ, so steigt also in grösserer Entfernung das Dipolmoment mit ϱ^3. (In höherer Näherung werden noch Glieder mit ϱ^5 usw. eingehen. Gerade

[1]) ψ_0 und die später eingeführten ψ_s hängen von allen Elektronen ab.

Potenzen tragen nur zu S_g bei.) 2. Man kann aber leicht zeigen, dass auch im inneren Bereich das Moment mit ϱ^3 ansteigt. Das störende Potential steigt mit $\frac{1}{\varrho}$, ψ_{iu} kann ich für die Abschätzung durch die[1]) Funktion $\varrho \cdot \cos\vartheta$ ersetzen, das Volumen steigt mit ϱ^2. Wir erhalten also bei der Ausführung der Integration wieder die Potenz ϱ^3. Damit haben wir das Ergebnis, dass bei der Auseinanderführung eines H- und Halogenkernes das dabei erzeugte Moment mit der dritten Potenz des Abstandes ansteigen muss.

§ 6.

Wenn auch die Theorie bislang nur Aussagen über die Grenzfälle sehr grosser und sehr kleiner Werte von r machen kann, so sind wir durch eine Kombination der im vorigen Paragraphen gewonnenen Ergebnisse mit den experimentell bekannten Werten von μ_0 und $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}$ doch in der Lage, mit ziemlicher Sicherheit den Bindungscharakter der Halogenwasserstoffe entscheiden zu können.

Zunächst können wir feststellen, dass beim Gleichgewichtsabstand r_0 das ϱ^3-Gesetz nicht mehr gilt. Würde man nämlich an dieser Stelle noch μ in der Form $a \cdot r^3$ [2]) schreiben können, so müsste $\frac{d\mu}{dr} = \frac{3\mu}{r}$ sein, während für alle Halogenwasserstoffe experimentell festgestellt ist, dass $\left(\frac{d\mu}{dr}\right) < \frac{\mu_0}{r_0}$ ist.

Die heteropolare Näherung liefert zwar vernünftige Werte für r_0 und μ_0, doch wird die Tangente an die μ-Kurve an der Stelle r_0 ganz schlecht wiedergegeben. Bei HCl ist der von der Theorie verlangte Wert, wie schon erwähnt, zehnmal grösser als der experimentell gefundene. Bei den anderen Gasen ist $\left(\frac{d\mu}{dr}\right)_{r_0}$ nicht ausgerechnet worden, doch dürfte hier das Ergebnis nicht wesentlich anders ausfallen. Es ist auch nicht zu erwarten, dass eine weitere Verfeinerung der Kirkwoodschen Rechnung ein merklich besseres Resultat liefern kann; denn es ist schwer, sich eine glatte μ-Kurve vorzustellen, die gleichzeitig die drei Bedingungen erfüllt, bei grossen r gegen $e \cdot r$ zu gehen, an der Stelle r_0 z. B. bei HCl die Tangente $0{\cdot}08\,e$ zu besitzen und bei kleinen r nach einem r^3-Gesetz zu verlaufen. Solange man aber in irgendeiner Form mit der Polarisierbarkeit rechnet, kann nur eine glatte Kurve ohne Treppen resultieren. Nun ist man aber an der Stelle r_0

[1]) Nur von einer Elektronenkoord. abhängige. [2]) Da ϱ', der Abstand des Halogenkernes vom el. Schwerpunkt, sehr klein ist, kann man es gegen ϱ vernachlässigen.

noch nicht in so grosser Nähe des Halogenkernes, dass der Schalenaufbau der Elektronen eine sehr grosse Rolle spielen könnte, und die Rechnung mit der Polarisierbarkeit müsste eigentlich eine gute Annäherung liefern. Man muss daraus den Schluss ziehen, dass sich die Halogenwasserstoffe überhaupt nicht durch eine Rechnung, die auf der Annahme einer heteropolaren Bindung beruht, wiedergeben lassen, dass vielmehr homöopolare Bindung vorliegt.

Da in diesem Falle die μ-Kurve ein Maximum besitzt, lässt sich das Auftreten der kleinen ε-Werte ohne Zwang erklären. Nun wissen wir nichts über die Lage und Höhe dieses Maximums. Wir können also nicht ohne weiteres entscheiden, ob $\frac{d\mu}{dr}$ an der Stelle r_0 positiv oder negativ ist. Wenn wir aber die Verhältnisse bei allen drei Halogenwasserstoffen miteinander vergleichen, können wir auch zu dieser Frage Stellung nehmen. Es muss allerdings betont werden, dass es nur unter Zuhilfenahme von Zusatzhypothesen gelingt, ein abgerundetes Bild zu gewinnen.

Fragen wir uns, wie sich die Lage des Maximums auf der r-Skala verschieben muss, wenn wir von *HCl* und *HBr* zu *HJ* übergehen. Zunächst können wir sagen, dass der Anstieg bei kleinen r sehr wahrscheinlich am stärksten bei *HJ* ist. Um dies zu sehen, ist es zweckmässig, den Einfluss der Störung auf jede Elektronenschale gesondert zu betrachten. In jeder Schale steigt das Moment zunächst mit ϱ^3 an. Der Koeffizient des ϱ^3-Gesetzes wird bestimmt durch das Verhältnis von Ladungsdichte durch Ionisierungsarbeit, d. h. durch die Polarisierbarkeit. Gehen wir nun mit dem H-Kern durch die Schale hindurch, so wird sich μ immer mehr (nach der KIRKWOODschen Kurve) dem Werte $e \cdot \varrho$ nähern. In grösserer Entfernung können wir also eine innere Elektronenschale mit dem Halogenkern zusammen betrachten. (Dies gilt nur so lange, als nicht der weiter unten beschriebene Effekt eintritt, der ein Umbiegen der μ-Kurve verursacht.) Bei den Halogenwasserstoffen sind wir nun im Gleichgewichtspunkt schon in der äussersten Elektronenschale. Für den Koeffizienten des ϱ^3-Gesetzes müssen wir also die Polarisierbarkeit der äussersten Schale einsetzen. Diese ist aber praktisch gleich der Gesamtpolarisierbarkeit, die vom *X* zum *Kr* zum *Ar* stark abnimmt. Der Koeffizient des ϱ^3-Gesetzes wird also vom *HCl* über *HBr* zum *HJ* ansteigen.

Weiter müssen wir überlegen, welcher physikalische Vorgang das Umbiegen und Absinken der μ-Kurve verursacht: Beim Wegführen

des H-Kernes wird die kugelsymmetrische Elektronenwolke des Edelgases deformiert bis bei grossen r ein Elektron abgetrennt wird, das den H-Kern neutralisiert. Die Abtrennung wird sich um so leichter vollziehen, je grösser die Polarisierbarkeit des Edelgases ist. Die Kurve wird also wieder bei HJ zuerst abfallen. Halten wir diese beiden Resultate, das steilere Ansteigen und das frühere Abfallen nebeneinander, so sehen wir, dass bei HJ das Maximum näher an $r=0$ liegen muss, als bei HBr und HCl. Über die Höhe des Maximums können wir auch jetzt nichts aussagen.

Nun haben wir grade bei HJ noch ein weiteres Bestimmungsstück, um die Lage des Punktes r_0 auf der μ-Kurve festzulegen. Die Intensität der HJ-Bande ist sehr viel geringer als die der anderen Halogenwasserstoffe. Das besagt, dass die Neigung der μ-Kurve an der Stelle r_0 sehr klein ist. Daraus darf man schliessen, dass r entweder in der Nähe des Maximums oder schon weit ausserhalb des Maximums liegt, wo die Kurve asymptotisch gegen o geht. Nun haben wir eine Möglichkeit diese Frage zu entscheiden, wenn wir die Intensität des ersten Obertones kennen. Nach den Vorstellungen der klassischen Physik tritt ein Oberton aus zwei Gründen auf. 1. Ist die Koordinate keine rein harmonische Funktion der Zeit. Dies hat z. B. zur Folge, dass der Schwingungsmittelpunkt nach grösserem r verschoben wird, d. h. das Molekül dehnt sich. Hierdurch wird das Trägheitsmoment grösser. Experimentell bestimmen kann man diese Vergrösserung, wenn man den Linienabstand in der Grundbande misst, der nicht mehr $B_0 = \frac{\mu^2}{8\pi^2\mu r_0^2}$ sondern infolge der Vergrösserung des Trägheitsmomentes nur noch $B_0(1-\alpha n) = \frac{\mu^2}{8\pi^2\mu r^2}$ ist. Die Grösse α wollen wir als charakteristisch für die mechanische Anharmonizität, wie wir diesen Effekt bezeichnen wollen, betrachten. Sie ist immer positiv. Schreibt man den Kraftansatz für einen anharmonischen Oszillator in der Form $X = -ax + bx^2$ [1]), so hängt a von der Grösse $\frac{b}{a}$ ab. 2. Verändert sich das Moment nicht proportional der Elongation, sondern die μ-Kurven sind gekrümmt. Ich kann also μ schreiben: $\mu = \mu_0 + cx + dx^2$. d kann dabei positiv wie negativ sein. Diesen Effekt nenne ich die elektrische Anharmonizität. In die Intensität des ersten Obertones geht nun sowohl die mechanische wie die elektrische Anharmonizität ein. (DUNHAM, loc. cit.,

[1]) x bedeutet die Entfernung aus der Ruhelage.

rechnet nur mit der mechanischen Anharmonizität.) Dabei brauchen aber nicht beide Effekte im gleichen Sinne zu wirken, sondern können sich auch gegenseitig kompensieren. Diese Verhältnisse mögen an Fig. 5 erläutert werden. Im oberen Teil der Figur ist ausgezogen die Potentialkurve des harmonischen Oszillators gezeichnet. Die gestrichelte Kurve ist das Potential des anharmonischen Oszillators. Das Schwingungsbild eines anharmonischen Oszillators erhält man bekanntlich, indem man dem Grundton eine Schwingung von doppelter Frequenz superponiert. Die Phasenbeziehung zwischen dem Grundton und der mechanischen Oberschwingung bekommt man durch die Überlegung, dass der anharmonische Oszillator in der Nähe des inneren Umkehrpunktes kürzere Zeit verweilt als der harmonische, während beim äusseren Umkehrpunkte die Verhältnisse umgekehrt liegen. (Vgl. oberen Teil von Fig. 5.) Beim inneren Umkehrpunkt müssen also Grund- und Oberschwingung im selben Sinne wirken. Dies zeigt der mittlere Teil der Fig. 5, in dem die Schwingungsbilder für den Anfang je einer Viertelperiode der Grundschwingung aufgezeichnet sind. Die elektrische Anharmonizität hat nun je nach dem Vorzeichen von d verschiedene Wirkungen. Ist d positiv (in dem unteren Teil der Fig. 5 in den Bereichen I und III), so wird das Moment bei jeder Lage vergrössert. (Nur in der Ruhelage bleibt es unverändert.) Dieser Fall ist als erster in dem mittleren Teil der Figur eingezeichnet. (Damit wir zu einer normalen Schwingung kommen, muss noch der Schwingungsmittelpunkt zu kleineren r verschoben werden.) In diesem Falle wirken also mechanische und elektrische Anharmonizität in entgegengesetztem Sinne. Im Bereich II, in dem d negativ ist (der letzte Fall im mittleren Teil der Figur), addieren sich die Wirkungen der mechanischen und elektrischen Anharmonizität.

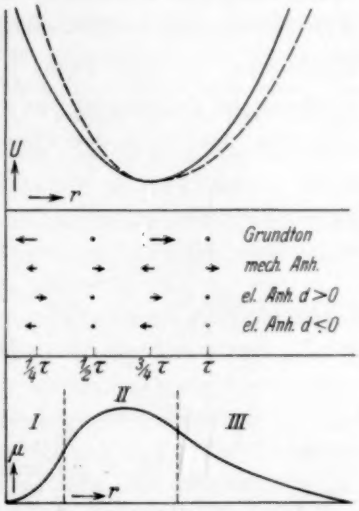


Fig. 5. Oberer Teil: Potentialkurven des harmonischen und anharmonischen Oszillators. Mittlerer Teil: Schwingungsbilder des Grund- und ersten Obertones. Unterer Teil: Einteilung der Bereiche nach dem Vorzeichen von d.

Die Gesamtintensität setzt sich unter Berücksichtigung des Vorzeichens zusammen aus der mechanischen Anharmonizität multipliziert mit ε und aus der elektrischen Anharmonizität multipliziert mit der Amplitude des Grundtones. Der erste Summand ist nun wegen der Kleinheit von ε bei HJ zu vernachlässigen. Wenn nun dennoch ein Oberton mit merklicher Intensität auftritt, muss die elektrische Anharmonizität beträchtlich sein. In diesem Falle würden wir uns in der Nähe des Maximums befinden, da hier die μ-Kurve eine merkliche Krümmung besitzt. Befinden wir uns aber weit ausserhalb des Maximums, so wird auch $\frac{d^2\mu}{dr^2}$ sehr klein werden, elektrische und mechanische Anharmonizität wirken gegeneinander und man darf dann erwarten, dass auch der Oberton sehr schwach ist.

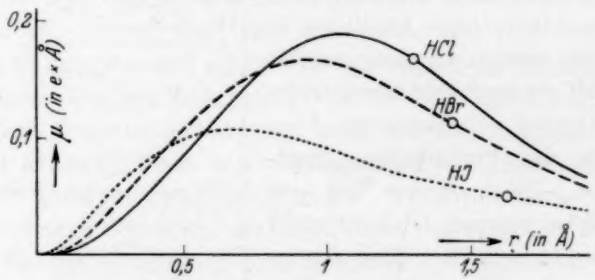


Fig. 6. μ-Kurven der Halogenwasserstoffe.

Ich habe deshalb mit den grössten Drucken von HJ, die experimentell zugängig waren, nach dem ersten Oberton gesucht, habe ihn aber nicht finden können. Unter den gleichen Bedingungen zeigte der Oberton von HCl eine maximale Absorption von 70 bis 80%. Man kann also sagen, dass sowohl ε als auch die Anharmonizität von ε bei HJ sehr klein ist. Danach müssen wir uns schon weit auf dem abfallenden Ast der μ-Kurve befinden. Nach diesen Anschauungen ist in Fig. 6 die μ-Kurve für HJ (punktiert) gezeichnet. Bei HBr und HCl rücken dann die Maxima mehr nach aussen, d. h. die Punkte r_0 näher zum Maximum hin. Mit diesen Anschauungen sind auch die Intensitäten der Obertöne dieser Gase verträglich, die man nach der Arbeit von Brinsmade und Kemble[1]) miteinander vergleichen kann. Der Oberton von HBr ist etwa viermal schwächer als der von HCl. Da die mechanische Anharmonizität und die ε-Werte bei beiden Stoffen von der gleichen Grössenordnung sind, liegt es nahe, diesen

[1]) J. B. Brinsmade und E. C. Kemble, Pr. Nat. Acad. Washington **3**, 420. 1917.

Unterschied auf das verschiedene Zusammenwirken der mechanischen und elektrischen Anharmonizität zurückzuführen. Bei *HBr* sind wir im Bereich III, wo elektrische und mechanische Anharmonizität im entgegengesetzten Sinne wirken. Die hiernach gezeichnete μ-Kurve für *HBr* ist in Fig. 6 gestrichelt gezeichnet. Bei *HCl* liegt der Punkt r_0 im Bereich II, in dem elektrische und mechanische Anharmonizität im gleichen Sinne wirken. Die Kurve für *HCl* ist in Fig. 6 ausgezogen gezeichnet.

Eine Prüfung dieser Anschauungen könnte durch eine genaue Messung der Intensitäten der Obertöne geschehen, die nach der Trennung der mechanischen und elektrischen Anharmonizität die Krümmung der μ-Kurven liefern würde. Leider ist für den Beweis die Messung an *HJ* sehr wesentlich. Hier müsste man die Obertonbande erst finden und feststellen, wie schwach sie wirklich ist. Dann fehlt bei *HJ* noch die Kenntnis der mechanischen Anharmonizität, da die Grundbande bisher nur mit Prismenapparaturen untersucht worden und die Feinstruktur noch nicht aufgelöst ist.

Es ist zwar nicht möglich gewesen, vollkommen hypothesenfrei die Lage der Gleichgewichtspunkte auf der μ-Kurve festzulegen. Doch ist die angeführte Deutung mit allen zur Verfügung stehenden experimentellen Daten im Einklang. Bei allen Halogenwasserstoffen liegen die Punkte r_0 auf dem abfallenden Ast der μ-Kurve. Das bedeutet, dass bei Vergrösserung des Abstandes während der Schwingung der homöopolare Charakter der Bindung verstärkt wird. Hieraus darf man den Schluss ziehen, dass eine Berechnung der Halogenwasserstoffe auf homöopolarer Grundlage den Verhältnissen im Molekül mehr gerecht werden wird als die zunächst überraschend erfolgreiche Rechnung von KIRKWOOD.

Herrn Prof. EUCKEN danke ich für die Anregung der Arbeit und für das freundliche Interesse, mit dem er die Arbeit gefördert hat. Weiter freue ich mich sehr, den Herren Dr. CLUSIUS und Dr. TELLER meinen Dank für manchen wertvollen Rat bei Experiment und Theorie aussprechen zu können. Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft danke ich für die Überlassung des Spektralapparates und des Mikroradiometers, Herrn Dr. HILSCH aus dem I. Physikalischen Institut für die Überlassung der *KCl*-Platten.

Göttingen, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Das Ultrarotspektrum von Propan und Diacetylen.

Von

E. Bartholomé.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 33.)

Es werden die Ultrarotspektren von Propan und Diacetylen angegeben. Die Diskussion der Ergebnisse ergibt, dass im Diacetylen eine lineare Atomanordnung vorliegt.

Mit der in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Apparatur wurden im Rahmen von Vorversuchen die Ultrarotspektren von Propan und Diacetylen, die für eine systematische Erforschung der Spektren einfacher Kohlenwasserstoffe wichtig erschienen, ausgemessen. Für das Gebiet $< 3{\cdot}5\,\mu$ stand hierfür noch ein Quarzprisma von 4·5 cm Kantenlänge und 3·5 cm Höhe zur Verfügung.

1. Propan C_3H_8.

Propan wurde durch Erhitzen von Propyljodid mit Aluminiumchlorid im Bombenrohr hergestellt. Das Gas wurde in rauchender Schwefelsäure gewaschen und zweimal durch Destillieren gereinigt. Eine Analyse ergab einen Gehalt von 98·6% Propan. Der Rest war

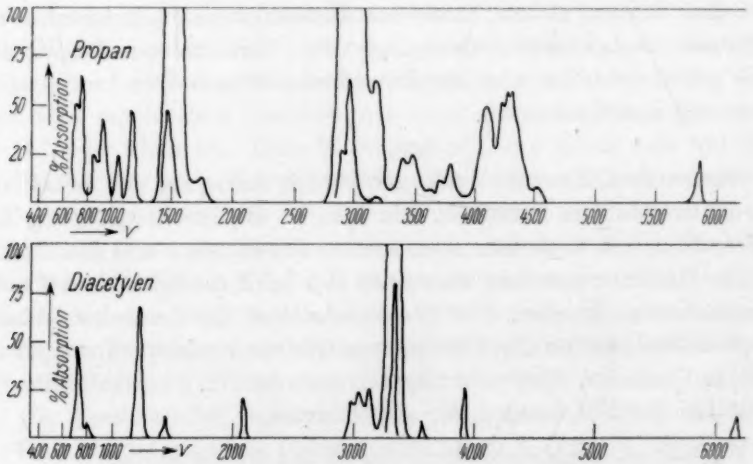


Fig. 1. Ultrarotspektrum von Propan und Diacetylen.

Luft und weniger als 0·3% ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Resultate sind in Fig. 1 und in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1.

Ultrarotspektrum	Intensität	Ramanspektrum	Ultrarotspektrum	Intensität
735 cm^{-1}	45		3190 cm^{-1}	13
			3350 „	5
750 „	60		3480 „	2
865 „	30	870	3700 „	4
930 „	45	940	3820 „	5
1060 „	25	1050	4080 „	9
1170 „	45		4240 „	9
1450 „	100	1450	4280 „	11
1730 „	10		4310 „	11
2900 „	30	2870	5885 „	7
		2910	7300 „	2
2970 „	50	2950	8800 „	1

In Tabelle 1 sind in der ersten Spalte die Frequenzen in cm^{-1} eingetragen. Spalte 2 gibt Angaben über die relative Intensität der Bande. Die Intensität der stärksten Bande ist dabei gleich 100 gesetzt. In Spalte 3 ist das Ramanspektrum von Propan eingetragen, das von Daure[1]) im flüssigen Zustande untersucht worden ist. Über das Ultrarotspektrum von Propan liegen bisher nur qualitative Angaben von Levin und Meyer[2]) vor, die bei der Untersuchung des Äthanspektrums feststellten, dass Propan bei 3 μ und 6·8 μ absorbiert. Bei unseren Messungen interessierte hauptsächlich das Gebiet von 800 bis 1200 cm^{-1}. In diesem Bereich sollen nämlich nach einer Arbeit von Bartholomé und Teller[3]) die „Valenzschwingungen" der Kohlenstoffketten liegen. Beim Propan sollten zwei solcher Valenzschwingungen auftreten. Nun liegen aber in dem erwähnten Frequenzintervall vier Ultrarotbanden, von denen also wenigstens zwei inneren Schwingungen der CH_2- und CH_3-Gruppen entsprechen müssen. Wie in der erwähnten Arbeit näher ausgeführt worden ist, geht es darum nicht an, in diesem Bereich die Schwingungen in Valenz- und Deformationsschwingungen zu trennen.

[1]) P. Daure, Ann. Physique **12**, 375. 1929. [2]) A. A. Levin und C. F. Meyer, J. opt. Soc. Am. **16**, 137. 1928. [3]) E. Bartholomé und E. Teller, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 366. 1932.

2. Diacetylen C_4H_2.

Das Gas war in freundlicher Weise von der I. G. Farbenindustrie in Oppau zur Verfügung gestellt worden. Es war durch Kondensation aus dem Lichtbogen gewonnen. Der beigegebene Analysenzettel gab einen Gehalt von 99·1% Diacetylen an. Der Rest war im wesentlichen Wasserstoff. Fig. 1 und Tabelle 2 zeigen die Messergebnisse.

Tabelle 2.

Frequenz	Intensität	Frequenz	Intensität
705 cm^{-1}	70	3030 cm^{-1}	10
730 „	20	3120 „	10
1235 „	100	3350 „	30
1440 „	15	3550 „	3
2085 „	30	3920 „	10
2950 „	7	6500 „	3
2980 „	8	8950? „	1?

Ältere Messungen liegen über Diacetylen nicht vor.

Die in dieser Arbeit benutzte Dispersion reichte nicht aus, um die Banden in *P*-, *Q*- und *R*-Zweige aufzulösen. Man konnte also nicht aus der Form der Bandenenveloppe Rückschlüsse auf den Molekülbau ziehen. Wenn im folgenden doch versucht werden soll, über die geometrischen Verhältnisse in Diacetylen einige Aussagen zu machen, so muss dabei betont werden, dass die Schlüsse einer Bestätigung durch Messungen mit grösserer Dispersion bedürfen.

Bei der ersten Betrachtung des Spektrums fallen zwei Tatsachen auf. Die grosse Ähnlichkeit mit dem Acetylenspektrum und die für ein sechatomiges Molekül überraschende Einfachheit. Aus dem letzteren darf man den Schluss ziehen, dass das Molekül einen hohen Symmetriegrad besitzt, dass also eine grössere Anzahl von Auswahlregeln besteht. Legt man nun das Tetraedermodell zugrunde, so folgt für das Diacetylen eine lineare Anordnung der Atome im Molekül. Die folgenden Ausführungen erstrecken sich darauf, zu untersuchen, ob das vorliegende Spektrum mit einer solchen Atomanordnung verträglich ist.

Ein sechsatomiges lineares Molekül besitzt 13 Eigenfrequenzen. Davon gehören fünf zu $\parallel$-Schwingungen und vier zu je einfach entarteten $\perp$-Schwingungen. Von den fünf $\parallel$-Banden können nur zwei im Ultrarot aktiv sein. Die drei symmetrischen $\parallel$-Schwingungen dürfen dagegen nur im Ramaneffekt auftreten. Von den $\perp$-Banden

sind zwei antisymmetrisch und im Ultrarot aktiv. Für die beiden symmetrischen $\perp$-Schwingungen besteht zwar ein direktes Verbot nur für das Ultrarot, doch zeigt das Beispiel der $\delta(s)$-Schwingung beim Acetylen, dass diese Frequenzen auch im Ramaneffekt nicht auftreten. Hiernach muss man also im Spektrum des Diacetylens nur vier aktive Grundfrequenzen erwarten. Davon wird aber die eine $\perp$-Bande bei so kleinen Frequenzen liegen, dass sie mit Steinsalzoptik nicht mehr zugängig ist.

Wenn man die lineare Anordnung der Atome als richtig annimmt, muss man weiter die Frequenzen der $\parallel$-Banden mit einiger Sicherheit nach einem Valenzkraftschema berechnen können, da in diesem Falle die $\parallel$-Banden reine Valenzschwingungen sind. Bezeichnen wir die Direktionskraft, die bei der Verrückung eines C-Atomes in der

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad\quad (1)\ (2)\ (3) \\ H-C\equiv C-C\equiv C-H \\ \qquad\quad k_1\ \ k_2\ k_3 \end{array}$$

Fig. 2. Strukturschema von Diacetylen.

Richtung einer $C-C$-Bindung auftritt, mit k_1, die Kraft bei einer Verrückung eines C-Atomes in der Richtung einer $C\equiv C$-Bindung mit k_2 und die Kraft bei einer Verrückung eines C- oder H-Atomes in der Richtung einer $C-H$-Bindung mit k_3, so gelten für die beiden antisymmetrischen Schwingungen die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} 4\pi^2\nu^2 x_1 &= \frac{k_2}{m_c}(x_1-x_2) \\ 4\pi^2\nu^2 x_2 &= \frac{k_2}{m_c}(x_2-x_1)+\frac{k_3}{m_c}(x_2-x_3) \\ 4\pi^2\nu^2 x_3 &= \frac{k_3}{m_H}(x_3-x_2) \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

Dabei bedeutet ν die gesuchte Frequenz, x_1 die Entfernung des Atomes 1 aus der Ruhelage usw., m_H und m_c die Masse des Wasserstoffes bzw. des Kohlenstoffes. Die Numerierung und Bezeichnung wird aus Fig. 2 klar.

Die Kraft k_1 kann man aus der Frequenz 990 cm^{-1} von Äthan berechnen, die Kräfte k_2 und k_3 aus den Frequenzen des Acetylens. Lösen wir dann die Gleichungen (1) nach ν auf, so erhalten wir:

$$\nu_1 = 3325\ \text{cm}^{-1}, \qquad \nu_2 = 2045\ \text{cm}^{-1}.$$

Für die symmetrischen Schwingungen ergibt sich das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned} 4\pi^2\nu^2 x_1 &= \frac{2k_1}{m_c}x_1 + \frac{k_2}{m_c}(x_1 - x_2) \\ 4\pi^2\nu^2 x_2 &= \frac{k_2}{m_c}(x_2 - x_1) + \frac{k_3}{m_c}(x_2 - x_3) \\ 4\pi^2\nu^2 x_3 &= \frac{k_3}{m_H}(x_3 - x_2) \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Die Lösungen dieses Systems sind:

$$\nu_1 = 3330\ \text{cm}^{-1}, \qquad \nu_2 = 2200\ \text{cm}^{-1}, \qquad \nu_3 = 710\ \text{cm}^{-1}.$$

Für die $\perp$-Schwingungen kann man nicht eine ähnliche Rechnung durchführen, da schon beim Acetylen die Rechnung mit Winkelkräften zu ganz falschen Ergebnissen führt.

Fassen wir nun die Resultate der Symmetriebetrachtung und der Valenzkraftrechnung zusammen, so muss bei linearer Atomanordnung das Spektrum des Diacetylens sich aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Grundfrequenzen aufbauen lassen.

Tabelle 3.

$\nu_1(a) = 3325\ \text{cm}^{-1}$	(ber.)	(3355 gem.)	$\delta_1(a) = ?$	(705 gem.)
$\nu_2(a) = 2045$ „	„	(2080 „)	$\delta_2(a) = ?$	
$\nu_3(s) = 3330$ „	„		$\delta_3(s) = ?$	
$\nu_4(s) = 2200$ „	„		$\delta_4(s) = ?$	
$\nu_5(s) = 710$ „	„			

Tabelle 4 zeigt nun die Deutung des Spektrums mit Hilfe dieser von der Theorie verlangten Grundfrequenzen.

Tabelle 4.

$\nu = 705\ \text{cm}^{-1}$	$\delta_1(a)$	$\nu = 3030\ \text{cm}^{-1}$	?
$\nu = 730$ „	$\delta_2(a) + \delta_4(s)$	$\nu = 3120$ „	$\nu_1(a) - \delta_4(s)$
$\nu = 1235$ „	$\delta_1(a) + \delta_3(s)$	$\nu = 3350$ „	$\nu_1(a)$
$\nu = 1440$ „	$\delta_1(a) + \nu_5(s)$	$\nu = 3550$ „	$\nu_1(a) + \delta_4(s)$
$\nu = 2085$ „	$\nu_2(a)$	$\nu = 3920$ „	$\nu_1(a) + \nu_5(s)$
$\nu = 2950$ „	$\nu_4(s) + \delta_1(a)$	$\nu = 6500$ „	$\nu_1(a) + \nu_3(s)$
$\nu = 2980$ „	?	$\nu = 8950$? „	$3\nu_1(a)$

Aus den Kombinationsbeziehungen kann man die noch fehlenden $\perp$-Schwingungen zu $\delta_2(a) \approx 500\ \text{cm}^{-1}$, $\delta_3(s) \approx 530\ \text{cm}^{-1}$ und $\delta_4(s) \approx 250\ \text{cm}^{-1}$ bestimmen.

Man sieht, dass die Einordnung der gemessenen Banden ganz gut gelingt, soweit das bei einer experimentellen Kenntnis von nur drei Grundbanden überhaupt möglich ist. Man darf allerdings nicht vergessen, dass diese Zuordnung so lange eine vorläufige sein muss,

als man über die Feinstruktur der Banden überhaupt nichts weiss. Auch eine Untersuchung des Ramaneffektes würde eine sehr erwünschte Kontrolle der obigen Überlegungen geben, da der Ramaneffekt die drei symmetrischen $\parallel$-Schwingungen liefern würde. Leider sind solche Messungen wegen der grossen Lichtempfindlichkeit der Substanz bisher noch nicht ausgeführt.

Ich glaube aber aus der guten Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen $\nu(a)$-Werten und aus der Tatsache, dass eine mit den bisherigen theoretischen Anschauungen im Einklang stehende Zuordnung überhaupt möglich ist, doch so viel schliessen zu dürfen, dass eine lineare Anordnung der Atome im Diacetylen sehr wahrscheinlich ist.

Herrn Professor EUCKEN bin ich für die Anregung und die Förderung der Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Über das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ bei Kristallen und Flüssigkeiten.

Von

R. Kaischew und L. Krastanow.

(Eingegangen am 3. 8. 33.)

Auf Grund der Abtrennungsarbeiten von idealisierten homöopolaren Kristallen werden Schlüsse über das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ bei diesen gezogen. Es wird gezeigt, dass dieses Verhältnis bei Flüssigkeiten immer grösser als 2 sein muss. Die Definition der scharfen Grenze zwischen Flüssigkeit und Umgebung (Gasphase) wird präzisiert.

Die modellmässige Betrachtung der Energieverhältnisse an Kristallen hat sich bekanntlich bisher als sehr geeignet zur Lösung verschiedener Probleme erwiesen.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass auf Grund solcher Betrachtungen die Frage nach dem theoretischen Wert des Verhältnisses der molekularen Verdampfungswärme λ_m und der molekularen Oberflächenenergie σ_m sehr einfach gedeutet werden kann. In gleicher Weise ersieht man dann auch, dass die bisherige Deutung dieses Verhältnisses bei Flüssigkeiten nicht präzis genug war.

Das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ kann beim idealisierten homöopolaren Kristall sehr einfach, nur auf Grund der Abtrennungsarbeiten von einem solchen Kristall, ermittelt werden[1]). Dabei genügt es, wenn die Abtrennungsarbeiten der Bausteine rein schematisch durch die Anzahl der je gleich entfernten Nachbarbausteine angegeben werden.

Die Verdampfungswärme (pro Baustein) ist gegeben durch die halbe Abtrennungsarbeit vom Kristallinnern oder, was gleichbedeutend ist, durch die Abtrennungsarbeit vom „halben Kristall", d. h. von der Stelle, die das Gleichgewicht mit der Umgebung bestimmt[2]). Andererseits ist die Oberflächenenergie (pro Baustein) durch die halbe Arbeit gegeben, die geleistet werden muss, um einen Baustein aus dem Kristallinnern auf die Oberfläche zu bringen, oder näherungs-

---

[1]) W. Kossel, Leipziger Vorträge **1928**, 17. I. N. Stranski, Z. physikal. Ch. (B) **11**, 342. 1931. I. N. Stranski und R. Kaischew, Z. Krist. **78**, 373. 1931. I. N. Stranski und L. Krastanow, Z. Krist. **83**, 155. 1932. [2]) W. Kossel, Nachr. Götting. Ges. **1927**, 135; Leipziger Vorträge **1928**, 1. I. N. Stranski, Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928; (B) **17**, 342. 1931.

weise[1]) durch die halbe Abtrennungsarbeit eines über der betreffenden Fläche angelagerten Bausteines.

Das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ hängt vom Gittertyp ab und natürlich von der Art der kristallographischen Fläche. In Tabelle 1 sind die Werte von $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ für verschiedene kristallographische Flächen des einfachen kubischen Gitters und der hexagonalen dichtesten Packung gegeben[2]). Die schematische Bezeichnung $(a \mid b \mid c)$ für λ_m und σ_m ist die von KOSSEL eingeführte[3]). Bei der Berechnung ist die Abtrennungsarbeit eines Bausteines von einem nächsten Nachbarbaustein gleich Eins gesetzt. Bei der Berücksichtigung der zweit- und der drittnächsten Nachbarbausteine wurde angenommen, dass die Abtrennungsarbeit mit der sechsten Potenz der Entfernung abnimmt.

Tabelle 1.

Einfaches kubisches Gitter.				Hexagonale dichteste Packung.			
$\lambda_m = 3/6/4 = 3{\cdot}90$				$\lambda_m = 6/3/1 = 6{\cdot}41$			
Fläche	σ_m	σ_m	$\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$	Fläche	σ_m	σ_m	$\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$
100	0·5/2/2	0·82	4·75	0001	1·5/1·5/0·5	1·71	3·75
110	1/2·5/2	1·38	2·82	1010	2/2/0	2·25	2·85
111	1·5/1·5/2	1·76	2·22	0112	2/1/0·5	2·14	3·00
211	1·5/2·5/1·5	1·86	2·10	1011	2·5/1/0	2·62	2·45

Das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ ist immer grösser als 2[4]), d. h., dass die Arbeit, die geleistet werden muss, um einen Baustein aus dem Kristallinnern auf die Oberfläche zu bringen, immer kleiner ist als die, die nötig ist,

---

[1]) Genauer durch die halbe Abtrennungsarbeit der ganzen Säule, welche über die Fläche steht, die einem einzelnen Oberflächenbaustein entfällt. [2]) Für die Berechnung dieses Verhältnisses bei anderen Kristalltypen kann man die Daten verwenden, welche in der Arbeit von I. N. STRANSKI und R. KAISCHEW (loc. cit.) zusammengestellt sind. [3]) W. KOSSEL, Leipziger Vorträge **1928**, 17.

[4]) Das kann man auf folgende Weise plausibel machen: Die Abtrennungsarbeit vom „halben Kristall" ist nach der KOSSELschen Bezeichnungsweise (Leipziger Vorträge **1928**) gleich der Summe $\varphi' + \varphi'' + \varphi'''$ wo φ' die Abtrennungsarbeit eines über der Fläche angelagerten Bausteines, φ'' die Abtrennungsarbeit von einer halben Netzebene und φ''' diese von einer halben Reihe bedeutet. Nach dem oben ausgeführten ist $\varphi' + \varphi'' + \varphi''' = \lambda_m$; andererseits ist σ_m näherungsweise gleich $\frac{\varphi'}{2}$. Das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ ist also gleich $\frac{\varphi'}{\frac{1}{2}\varphi'} + \frac{\varphi''}{\frac{1}{2}\varphi'} + \frac{\varphi'''}{\frac{1}{2}\varphi'} = 2 + 2\frac{\varphi''}{\varphi'} + 2\frac{\varphi'''}{\varphi'}$. Da

um einen Baustein aus der betreffenden Fläche ins Unendliche zu bringen. Die Zentren der Bausteine, die die scharfe Grenze zwischen Kristall und Umgebung bestimmen, liegen unter dem Niveau, für welches die Anziehungskräfte symmetrischer Lagen (auf beiden Seiten) gleich sind.

Für das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ bei Flüssigkeiten hatte STEFAN (1886) theoretisch den Wert 2 angegeben. Er nahm an, dass die scharfe Grenze zwischen Flüssigkeit und Umgebung (Gasphase) durch die Zentren der Moleküle bestimmt ist, die auf der obersten Flüssigkeitsschicht liegen. Die Anziehungskräfte für symmetrische Lagen bezüglich der so definierten Grenze wären gleichgross. Es folgt, dass die Arbeit zum Bringen einer Molekel aus dem Flüssigkeitsinnern auf die Oberfläche gleich ist der Arbeit, welche nötig ist, um eine Molekel aus der Oberfläche ins Unendliche zu bringen. Und da die erstere gleich $2\,\sigma_m$ und die Summe der beiden gleich $2\,\lambda_m$ ist, so folgt für das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m} = 2$[1]).

---

die letzten zwei Glieder beim homöopolaren Kristall immer positiv sind, so ist auch immer $\frac{\lambda_m}{\sigma_m} > 2$.

Für heteropolare Kristalle von einfachem Typ AB lässt sich λ_m und auch σ_m sehr genau berechnen, so dass die theoretische Ermittlung von $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ in diesen Fällen schon wesentlich genauer anzugeben ist. Dabei fällt $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ bedeutend grösser (zwischen 15 und 30) aus.

[1]) In der Literatur stösst man des öfteren auf folgende Unklarheiten: Die Arbeit φ_1 um eine Molekel aus dem Flüssigkeitsinnern ins Unendliche zu bringen wird der Verdampfungswärme (pro Molekel) und die beim Aufbringen einer Molekel auf die Oberfläche geleistete Arbeit φ_2 der Oberflächenenergie (pro Molekel) ohne weitere Erläuterung gleichgesetzt. Das stimmt nicht, wenn man, wie es auch gewöhnlich geschieht, so rechnet, als ob beim Entfernen einer Molekel der Platz derselben unbesetzt bleibt und dass beim Entfernen einer zweiten Molekel die erstere wieder an ihren Platz gedacht wird. In diesem Falle ist nämlich $\varphi_1 = 2\,\lambda_m$ und $\varphi_2 = 2\,\sigma_m$. Das erstere ist ohne weiteres klar. Das zweite folgt ebenso leicht auch aus dem Vorgang der Bildung einer neuen Oberfläche, wie er gewöhnlich bei Flüssigkeiten ausgeführt wird: es werden Molekeln aus dem Flüssigkeitsinnern auf die Oberfläche gebracht, indem man bei gegebener Flüssigkeitsmenge das Volumen konstant hält. Wenn eine Molekel bei diesem Vorgang einen Teil ihrer Nachbarn verliert, so werden eben auch diese Nachbarn denselben Verlust erlitten haben. Bei dem Vorhandensein einer „Struktur" kann also nie eine einzige Molekel auf der Oberfläche erscheinen. Letzten Endes kommt es stets auf dasselbe hinaus, dass nämlich die Arbeit zur Trennung einer Bindung zwischen zwei Molekeln nur zur Hälfte für jede einzelne derselben zu rechnen ist.

Auf Grund experimenteller Daten muss man annehmen, dass auch die Flüssigkeiten eine „kristallähnliche" Struktur besitzen, d. h. dass die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein bestimmter Entfernungen der Flüssigkeitsmolekeln am grössten ist[1]). Auf diese Weise wird neuerdings das Auftreten diffuser Ringe in den Röntgenogrammen von Flüssigkeiten gedeutet.

Es ist zu erwarten, dass diese „kristallähnliche" Struktur noch ausgeprägter auf der Oberfläche auftritt, wo die Molekeln einer unsymmetrischen Anziehung unterliegen. Auch andere Faktoren, wie die geometrische Form der Moleküle, das Vorhandensein von Dipolmomenten und anderes, die auch zu einer kristallähnlichen Struktur führen sollten, werden auf der Oberfläche mehr ins Gewicht fallen.

So hat z. B. TRILLAT[2]) die ausgeprägte kristallähnliche Oberflächenstruktur bei organischen Flüssigkeiten mit langgestreckten Molekeln experimentell nachgewiesen.

Aus dem Vorhandensein einer kristallähnlichen Struktur bei Flüssigkeiten folgt, dass für das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ bei diesen dasselbe gelten muss, was oben für die homöopolaren Kristalle hergeleitet wurde. Das Gesetz von STEFAN kann für die Flüssigkeiten nicht gelten, wenn man wenigstens nicht allzunahe zur kritischen Temperatur herankommt. Die Arbeit, um eine Molekel aus dem Flüssigkeitsinnern auf die Oberfläche zu bringen, muss immer kleiner sein als diejenige zum Entfernen einer Molekel aus der Oberfläche ins Unendliche. Das Verhältnis $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ wird bei den Flüssigkeiten immer grösser als 2 sein, was auch experimentell stets gefunden wird. Auf Grund dieser Betrachtung erscheint es gar nicht so erstaunlich, dass in manchen Fällen Werte für $\frac{\lambda_m}{\sigma_m}$ experimentell gefunden worden sind, die bedeutend grösser als 2 sind.

Die obige Betrachtungsweise führt uns zu einer Präzisierung der Definition der scharfen Grenze zwischen Flüssigkeit und Umgebung (Gasphase). Es ist klar, dass dies nicht die von STEFAN bei seiner Ausführung benutzte Grenze sein wird. Die Zentren der Molekeln, die die scharfe Grenze zwischen Flüssigkeit und Umgebung (Gasphase)

---

[1]) P. DEBYE und H. MENKE, Physikal. Z. **31**, 797. 1930. Siehe auch J. A. PRINS, Naturw. **19**, 435. 1931. [2]) J. J. TRILLAT, C. r. **190**, 858. 1930. Z. Physik **64**, 191. 1930.

bilden, werden unter dem Niveau liegen in bezug auf welchem die Anziehungskraft symmetrischer Lagen gleichgross ist.

Physikalisch bedeutet das, dass auch für die Verdampfung von Oberflächenmolekeln eine Aktivierungsenergie vorhanden sein muss. Das wird die Energie sein, welche nötig ist, um eine Molekel aus der Oberfläche in die Lage der „halben Flüssigkeit" zu bringen.

Das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Umgebung wird eben allein durch diese Lage bestimmt.

Herrn Prof. Dr. STRANSKI sprechen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit und für das fördernde Interesse, welches er derselben entgegenbrachte.

Sofia, Chemisches Institut (physikalisch-chemische Abt.) der Universität.

Die Kernabstände der Quecksilberhalogenide (HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$).

Von

H. Braune und S. Knoke.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 33.)

Nach der Methode der Elektronenbeugung wurden die Kernabstände der drei Quecksilberhalogenide bestimmt. Die Kenntnis der daraus folgenden Trägheitsmomente gibt die Möglichkeit, mit Hilfe der von den Verfassern früher ausgeführten Bestimmungen der Dissoziationsgleichgewichte die noch unbekannte Frequenz der Knickschwingung zu berechnen.

Vor einiger Zeit haben wir Messungen der Dissoziationsgleichgewichte von $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2[1]) mitgeteilt. Die vollständige theoretische Berechnung dieser Gleichgewichte erfordert ausser der Kenntnis der Wärmetönung die der spezifischen Wärmen und der Trägheitsmomente. Für die Halogene sind alle Daten bekannt. Messungen der spezifischen Wärmen der Quecksilberhalogenide liegen nicht vor, doch ist durch Untersuchung des RAMAN-Effektes[2]) die Frequenz der symmetrischen Schwingung bekannt, woraus sich die der unsymmetrischen berechnen lässt. Zur Berechnung der Gleichgewichte fehlt also noch die Kenntnis der Knickschwingungsfrequenz und der Trägheitsmomente. Im folgenden werden nun Bestimmungen der Trägheitsmomente der drei Quecksilberhalogenide nach der Methode der Elektronenbeugung mitgeteilt.

Die verwendete Apparatur glich im wesentlichen der in einer vorangegangenen Arbeit über die Hexafluoride von *S*, *Se* und *Te* beschriebenen[3]).

---

[1]) H. BRAUNE u. S. KNOKE, Z. physikal. Ch. (A) **152**, 409. 1931. [2]) H. BRAUNE u. G. ENGELBRECHT, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 303. 1932. H. BRAUNE u. S. KNOKE, Z. physikal. Ch. (B) **21**, 297. 1933. [3]) Inzwischen ist eine Arbeit von L. O. BROCKWAY u. L. PAULING (Pr. Nat. Acad. Washington **19**, 68. 1933) zu unserer Kenntnis gekommen, in der ebenfalls Elektronenbeugungsversuche an SF_6, SeF_6 und TeF_6 beschrieben werden. Die Resultate beider Arbeiten befinden sich in erfreulicher Übereinstimmung:

	BRAUNE und KNOKE	BROCKWAY und PAULING
SF_6	1·56	1·58
SeF_6	1·67	1·70
TeF_6	1·82	1·84

Es ist dazu zu bemerken, dass BROCKWAY und PAULING bei SF_6 vier Ringe, bei SeF_6 und TeF_6 je einen Ring (2. Maximum) ausgemessen haben, während wir bei

Einen Unterschied bedingte jedoch die schwere Verdampfbarkeit der Quecksilberhalogenide. Nach mehreren Versuchen bewährte sich schliesslich folgende Anordnung (Fig. 1):

In die Apparatur wurde statt der früher verwendeten Düse eine Heizkammer H eingesetzt, in deren Deckel unter Zwischenschaltung eines Porzellanringes R ein konischer Einsatz eingeschraubt war. Der Einsatz war aus einem Stück Kupfer gedreht und am oberen Ende als Düse ausgebildet; er konnte ebenso wie die Elektronendüse durch herumgelegte Heizspiralen erwärmt werden. Die Substanz befand sich in dem aus Chroninblech gefertigten Tiegel T, der als Kurzschlussofen geheizt wurde. Der Tiegel war mit Dichtungsringen aus Glimmer an den Porzellanring gepresst. Die Stromzuleitung bestand aus Chroninstäben, die auf Kupferrohre aufgesetzt waren; diese waren am unteren Ende isoliert eingesetzt und wurden zur Kühlung von Wasser durchströmt. Die Dichtungen erfolgten mit Picein.

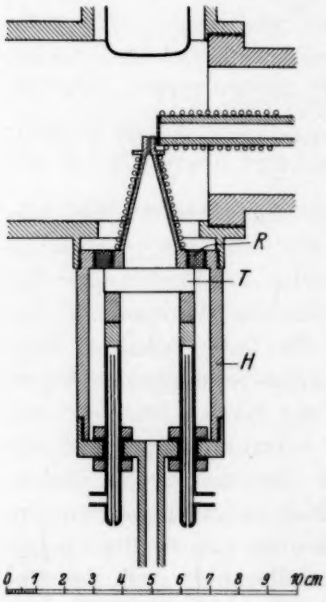


Fig. 1.

Der Versuch verlief in folgender Weise: Zunächst wurde mit einem Permanentmagneten der Elektronenstrahl einreguliert, sodann durch Einschalten des Elektromagneten der Strahl abgelenkt, darauf die Hilfsheizungen an den Düsen in Gang gesetzt und der Film wie früher beschrieben aufnahmebereit gemacht. Durch eine automatische Schaltvorrichtung wurde dann durch den Tiegel T ein starker Strom von $^1/_2$ bis 1 Sekunde Dauer (etwa 200 A, 15 Volt) geschickt. Die Schaltvorrichtung gab unmittelbar nach Schluss

SF_6 sieben, bei SeF_6 fünf und bei TeF_6 vier Ringe ausmessen konnten. Die ausgezeichnete Übereinstimmung, welche die Methode in der Hand verschiedener Beobachter liefert, scheint zu zeigen, dass die Unsicherheit der mit der Elektronenbeugungsmethode gewonnenen Ergebnisse kaum wesentlich über 1% liegt.

Herr O. Ruff teilt uns freundlicherweise mit, dass er vor einiger Zeit auf Grund von Dichtemessungen Betrachtungen über die Molekülstruktur dieser Substanzen angestellt hat (Z. anorg. Ch. **207**, 46. 1932), worauf nachträglich hingewiesen sei.

der Heizung dem Elektronenstrahl durch Ausschalten des Elektromagneten für 0·3 Sekunden den Weg frei. Zur gleichen Zeit wurde die Spannung abgelesen.

In dieser Weise gelang es, von allen drei Quecksilberhalogeniden sehr schöne Aufnahmen zu erhalten.

Es wurden zur Auswertung verwendet:

bei HgJ_2 11 Aufnahmen (bis zum 5. Maximum ausgemessen)
„ $HgBr_2$ 5 „ („ „ 4. „ „)
„ $HgCl_2$ 9 „ („ „ 3. „ „).

Die Moleküle der untersuchten Quecksilberhalogenide sind nach Ausweis des RAMAN-Effektes [1]) und von Dipolmessungen [2]) als gestreckt anzusehen. Die Streuformel lautet dann:

$$\frac{J}{K} = \psi_{Hg}^2 + \psi_{Hal}^2 + 2\left(2\psi_{Hg}\psi_{Hal}\frac{\sin x}{x} + \psi_{Hal}^2\frac{\sin 2x}{2x}\right),$$

wenn $x = 4\pi l\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$, wo l der Abstand Quecksilber—Halogen ist.

Der Verlauf der Intensitätskurven, die man bei der vorläufigen Berechnung mit konstant gesetztem Streuvermögen ($\psi = Z$) erhält, weicht in allen drei Fällen nicht stark von der einfachen $\frac{\sin x}{x}$-Funktion ab (Fig. 2 bis 4). Die Aufnahmen zeigen ein entsprechend ein-

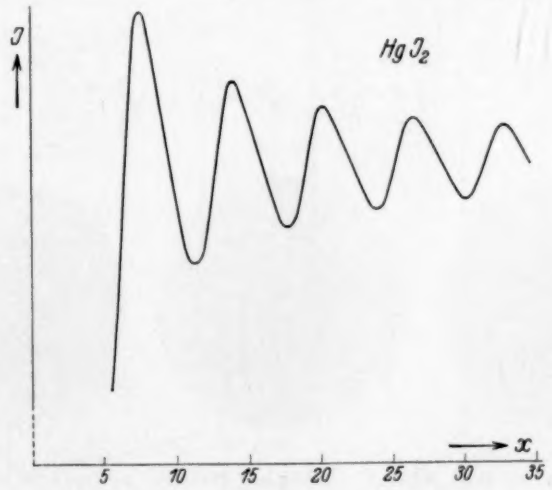


Fig. 2.

[1]) H. BRAUNE und G. ENGELBRECHT, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 1. 1930; (B) **11**, 409. 1931. [2]) Im hiesigen Institut von Herrn Dr. R. LINKE ausgeführte Messungen, bisher unveröffentlicht.

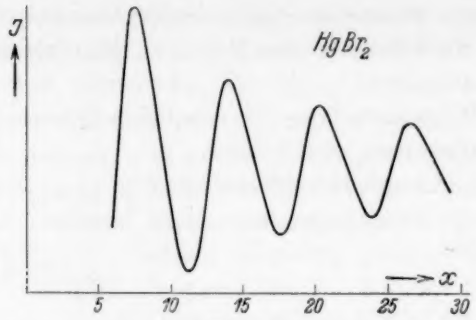


Fig. 3.

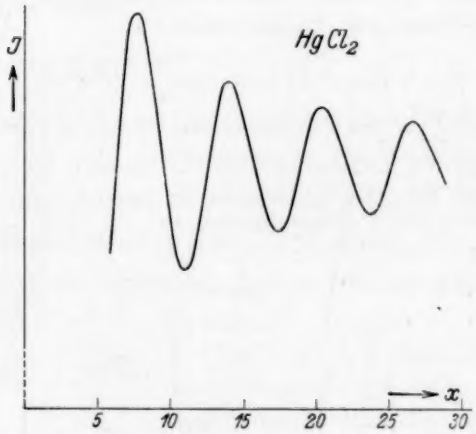
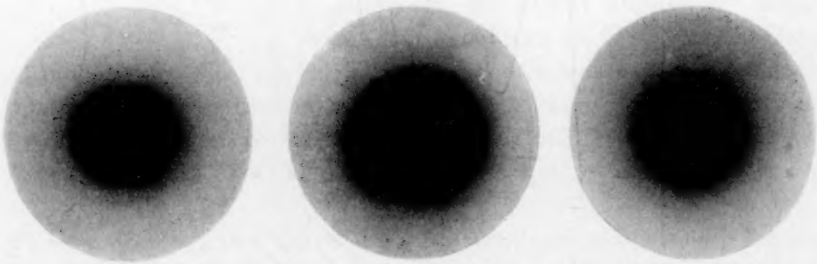


Fig. 4.



a b c

Fig. 5. a: HgJ_2 42·4 kV. b: $HgBr_2$ 32·6 kV. c: $HgCl_2$ 37·6 kV.

faches Bild (Fig. 5). Die besten Aufnahmen gibt HgJ_2; bei $HgBr_2$ und besonders bei $HgCl_2$ sind wegen der kleineren Ordnungszahl der Halogene weniger Maxima zu erhalten.

Tabelle 1. HgJ_2.

Kilovolt	34·9	34·2	37·6	34·7	39·6	41·0	38·6	42·4	43·3	45·4	40·6	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$ Mittel	x	l Å
	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$													
1. Max.	0·242	0·243	0·230	0·235	0·222	0·227	0·222	0·227	0·229	0·232	0·219	0·231	7·30	2·52
2 Max.	0·417	0·431	0·427	0·428	0·435	0·431	0·431	0·434	0·422	0·422	0·427	0·428	13·65	2·54
3. Max.	0·616	0·622	0·632	0·619	0·619	0·621	0·632	0·630	0·621	0·609	0·618	0·622	20·0	2·56
4. Max.	0·795	0·807	0·824	0·819	0·827	0·813	0·817	0·815	0·821	0·800	0·802	0·813	26·25	2·57
5. Max.	—	0·988	1·021	1·012	1·006	1·015	1·026	0·998	0·997	1·017	1·010	1·009	32·5	2·56

$= 2{\cdot}55$ Å.

Tabelle 2. $HgBr_2$.

Kilovolt	32·6	31·6	41·2	42·4	35·9	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$ Mittel	x	l Å
	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$							
2. Max.	0·465	0·458	0·450	0·448	0·450	0·454	13·7	2·40
3. Max.	0·673	0·655	0·670	0·660	0·663	0·660	19·95	2·40
4. Max.	0·888	0·890	—	—	—	0·889	26·3	2·35

$l = 2{\cdot}38$ Å.

Tabelle 3. $HgCl_2$.

Kilovolt	33·9	34·1	36·8	41·5	42·5	38·2	37·5	37·6	28·4	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$ Mittel	x	l Å
	$\sin\frac{\vartheta/2}{\lambda}$											
2. Max.	0·491	0·484	0·475	0·487	0·484	0·486	0·492	0·471	0·485	0·484	13·75	2·26
3. Max.	0·683	0·705	0·694	0·709	0·683	0·690	0·697	0·708	0·698	0·696	20·05	2·29

$l = 2{\cdot}28$ Å [1].

[1]) In einer vorläufigen Mitteilung (Naturw. **21**, 349. 1933) ist die Angabe für $HgCl_2$ durch einen Druckfehler entstellt.

Die Zahlenwerte für den Atomformfaktor zur genaueren Berechnung haben wir wieder aus den von JAMES und BRINDLEY[1]) angegebenen *Cs*-Werten berechnet, nur für *Cl* verwendeten wir die bereits von WIERL[2]) mitgeteilten Zahlen.

In den Tabellen 1 bis 3 sind die Ergebnisse vereinigt (l = Abstand Quecksilber—Halogen).

Es ist nicht ohne Interesse, die gefundenen Kernabstände den vor einiger Zeit gemessenen gaskinetischen Radien (r)[3]) gegenüberzustellen:

Tabelle 4.

	l	r
HgJ_2	2·55 Å	2·53 Å
$HgBr_2$	2·40 Å	2·33 Å
$HgCl_2$	2·20 Å	1·94 Å

Wie ersichtlich, sind beide Grössen nahezu gleich, obwohl sie eigentlich wegen der verschiedenen physikalischen Bedeutung nicht direkt vergleichbar sind. Die als gaskinetischer Radius bezeichnete Grösse ist der Radius eines mit dem mittleren Stossquerschnitt inhaltsgleichen Kreises. Er ist also das Resultat einer Mittelung über die „Ausdehnung" des Moleküls in verschiedenen Richtungen. Offenbar ist diese Ausdehnung am grössten in der Richtung der Molekülachse (grösser als der Kernabstand), senkrecht dazu erheblich kleiner. Es kann also sehr wohl durch Kompensation herauskommen, dass der gaskinetische Radius gleich dem Kernabstand (bei HgJ_2) ist. Es ist auch ganz vernünftig, dass dann bei $HgBr_2$ und noch mehr bei $HgCl_2$ der gaskinetische Radius hinter dem Kernabstand zurückbleibt, weil bei kleinerwerdendem Halogenatom die relativen Unterschiede der Ausdehnung in den verschiedenen Richtungen grösser werden.

Der Vergleich mit der Summe der PAULINGschen Ionenradien ergibt folgendes Bild:

Tabelle 5.

	l	l_{PAULING}	$\frac{l}{l_{\text{PAULING}}}$
HgJ_2	2·55	3·26	0·782
$HgBr_2$	2·38	3·05	0·780
$HgCl_2$	2·28	2·91	0·780
		Mittel:	0·780

[1]) R. W. JAMES und G. W. BRINDLEY, Phil. Mag. (7) **12**, 104. 1931. [2]) R. WIERL, Ann. Physik (5) **8**, 532. 1931. [3]) H. BRAUNE und R. LINKE, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 195. 1930.

Der Quotient aus Kernabstand und Summe der PAULING-Radien ist innerhalb der Messfehler konstant. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Werte der Tetrachloride der vierten Gruppe und der Hexafluoride der sechsten Gruppe (Tabelle 6).

Tabelle 6.

	l[1])	l_{PAULING}	$\frac{l}{l_{\text{PAULING}}}$		l	l_{PAULING}	$\frac{l}{l_{\text{PAULING}}}$
CCl_4	1·78	1·96	0·908	SF_6	1·56	1·65	0·945
$SiCl_4$	2·02	2·22	0·910	SeF_6	1·67	1·78	0·938
$GeCl_4$	2·10	2·34	0·897	TeF_6	1·82	1·92	0·948
$TiCl_4$	2·21	2·49	0·888			Mittel:	0·944
$SnCl_4$	2·33	2·52	0·925				
		Mittel:	0·906				

Es scheint also für die Halogenide der Quotient im wesentlichen vom Typus abzuhängen, derart, dass er um so kleiner wird, je geringer die Koordinationszahl des Zentralatoms ist. Dagegen hat offenbar die Bindungsart wenig Einfluss darauf; so nimmt vom $HgCl_2$ zum HgJ_2 der heteropolare Charakter ab, während der Quotient konstant bleibt.

Übrigens ist auch bei CO_2 und CS_2, also Verbindungen, bei denen das Zentralatom die gleiche Koordinationszahl hat wie bei den Quecksilberhalogeniden, aber die Abweichung vom heteropolaren Charakter sehr viel stärker ist, der Mittelwert des Quotienten ebenso gross; allerdings sind die Abweichungen vom Mittelwert hier sehr viel grösser:

	l[2])	l_{PAULING}	$\frac{l}{l_{\text{PAULING}}}$
CO_2	1·13	1·55	0·729
CS_2	1·60	1·99	0·804
		Mittel:	0·77

Nachdem durch Messung der Kernabstände die Trägheitsmomente bekannt sind, ist in der eingangs erwähnten theoretischen Berechnung der Dissoziationsgleichgewichte die Frequenz der Knickschwingung die einzige Unbekannte; sie lässt sich also durch Vergleich mit den experi-

[1]) WIERL, loc. cit.; er verglich bereits seine Werte mit Ionenradien nach PAULING bzw. GOLDSCHMIDT. Letzterer gibt an, dass die (für die Koordinationszahl 6 berechneten) Radien beim Übergang zur Koordinationszahl 4 um 5 bis 7% zu verkleinern sind. WIERL vergleicht seine Zahlen deshalb mit der um 7% verkleinerten Ionenradiensumme, wobei allerdings die Tatsache unberücksichtigt bleibt, dass im Gegensatz zum Zentralatom die Aussenatome nicht die Koordinationszahl 4 besitzen. WIERL stellte bei diesem Vergleich in allen Fällen annähernde Übereinstimmung fest, doch blieben die Beobachtungswerte hinter den berechneten etwas zurück. [2]) Zit. nach HENGSTENBERG und MARK, Naturw. **20**, 542. 1932.

mentell bestimmten Gleichgewichtskonstanten finden. Als Trägheitsmomente ergeben sich aus den Kernabständen die Werte:

$HgCl_2$	$607 \cdot 10^{-40}$
$HgBr_2$	$1500 \cdot 10^{-40}$
HgJ_2	$2750 \cdot 10^{-40}$

Für die Rechnung wurden die Wärmetönungen verwendet, die nach der VAN 'T HOFFschen Gleichung aus unseren Dissoziationsmessungen folgen: $HgCl_2$ 46150 ($T = 1375$), $HgBr_2$ 42170 ($T = 1175$), HgJ_2 33020 ($T = 963$). Die Frequenzen der symmetrischen und der daraus berechneten unsymmetrischen Schwingungen sind inzwischen durch Untersuchungen des RAMAN-Effektes im Dampfzustand[1]) gewonnen worden; sie unterscheiden sich ein wenig von den früher benutzten, die für die gelösten Salze galten.

In der Rechnung wurden sämtliche Schwingungen als harmonische behandelt, so dass die gefundenen Frequenzwerte der Knickschwingung, die mit den beiden anderen in der folgenden Tabelle 7 zusammengestellt sind (in Wellenzahlen pro Zentimeter), mit einem gewissen, in seiner Grösse nicht leicht abschätzbaren Fehler behaftet sein können.

Tabelle 7.

	ν_{sym}	ν_{asym}	ν_{Knick}	$f \cdot 10^{-5}$	$g \cdot 10^{-5}$	$\frac{g}{f}$
$HgCl_2$	355	413	71	2·626	0·079	0·030
$HgBr_2$	220	297	64	2·245	0·105	0·045
HgJ_2	153	233	50	1·725	0·080	0·047

Ferner sind die daraus berechneten Kraftkonstanten aufgeführt für die symmetrische und unsymmetrische Schwingung f und für die Knickschwingung g (unter Annahme eines Valenzkraftsystems, wobei also die zurückziehende Kraft $k = g \cdot l \cdot d\alpha$ gesetzt ist). Die letzte Spalte enthält das Verhältnis $\frac{g}{f}$; es liegt in derselben Grössenordnung wie bei anderen linear gebauten, dreiatomigen Molekülen, für die die Daten vorliegen; z. B. beträgt es für CO_2 0·083, für N_2O 0·040.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Gewährung eines Forschungsstipendiums, der Hannoverschen Hochschulgemeinschaft für die Bereitstellung der Hochspannungsanlage zu grösstem Danke verpflichtet.

[1]) H. BRAUNE und G. ENGELBRECHT, Z. physikal. Ch. (B) **19**, 303. 1932.

Hannover, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.
Juli 1933.

Über den Austausch von Wasserstoff zwischen Wasser und darin gelösten wasserstoffhaltigen Verbindungen.

Von

K. F. Bonhoeffer und **G. W. Brown** [1]).

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut Frankfurt a. M.)

(Eingegangen am 16. 8. 33.)

Es wird über Versuche mit dem schweren Wasserstoffisotop berichtet, welche zeigen, dass in wässerigen Lösungen von Ammoniak und Ammoniumsalzen dauernd Austausch der Wasserstoffatome zwischen Ammoniak bzw. Ammoniumionen und Wasser stattfindet. Bei Rohrzuckerlösungen werden die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen des Rohrzuckers mit den Wasserstoffatomen des Wassers ausgetauscht.

Im folgenden werden einige Versuche mit dem schweren Wasserisotop von der Masse 2 beschrieben. Die Mitteilung erfolgt, obwohl die Versuche noch nicht abgeschlossen sind, weil der eine von uns (G. W. Brown) an ihrer Fortführung im hiesigen Institut verhindert ist. Nach den Vorarbeiten [2]) von Urey, Washburn und insbesondere von Lewis ist es leicht, sich Wasser mit grösserem Gehalt an H^2-Isotop durch Elektrolyse herzustellen. Wir verwandten diese Methode, indem wir wässerige Schwefelsäure zwischen Bleielektroden elektrolysierten. Dabei zeigte es sich, dass diese Elektrolyse ebenso wirksam zur Anreicherung des H^2-Isotops ist, wie die von Lewis benutzte Elektrolyse alkalischer Lösungen zwischen Nickelelektroden. Insgesamt wurden bisher etwa 150 Liter verarbeitet. Als Ausgangsstoff kam gewöhnliches Wasser oder solches aus technischen Laugen, aus denen schon längere Zeit Wasserstoff entwickelt war, zur Verwendung. Wir erhielten diese Laugen durch freundliche Vermittlung von Herrn Direktor Siedler, Griesheim.

Die Konzentrationsbestimmung des H^2-Gehaltes geschah durch Dichtemessung des sorgfältig destillierten Wassers nach einer Pyknometermethode. Ein etwa 8 cm^3 fassendes Kölbchen (Gewicht 8·66 g) mit kapillarem Hals wurde nach Evakuieren mit dem entgasten Wasser gefüllt und in einen Thermostaten gebracht. Nach Einstellung des Temperaturgleichgewichtes wurde es in einer Mikrowaage gewogen.

[1]) International Research Fellow. [2]) Urey, Brickwedde und Murphy, Physic. Rev. **39**, 165. 1932. Urey, Washburn, Pr. Nat. Acad. Washington **18**, 596. 1932. Lewis und Macdonald, J. chem. Physics **1**, 431. 1933.

Die Messung stimmte auf wenige hundertstel Milligramm überein, die Ungenauigkeit betrug also einige Millionstel des Wassergewichtes.

Die Versuche mit dem schweren Wasserstoffisotop können sich in zwei Richtungen erstrecken. Bei der einen Versuchsrichtung wird man darauf ausgehen, die Eigenschaften und insbesondere die Unterschiede des neuen Wasserstoffes im Vergleich zum gewöhnlichen Wasserstoff festzustellen. Die andere wird unter Voraussetzung der Ähnlichkeit der beiden Stoffe die Existenz des H^2-Isotopes dazu benutzen, den Wasserstoff in irgendwelchen chemischen Verbindungen gewissermassen zu indizieren; sie gestattet dann das Verhalten bzw. Wandern und Austauschen bestimmter H-Atome zu verfolgen. In dieser Richtung liegen unsere Versuche. So kann man etwa fragen, ob in einer wässerigen Lösung von NH_3 bzw. NH_4-Ionen die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome mit den Wasserstoffatomen des Wassers ausgetauscht werden. Dies muss sich etwa darin äussern, dass ein Gemisch von gleichen Teilen schweren Wassers und gewöhnlichen Ammoniaks beim Trennen der Komponenten zu mittelschwerem Wasser und Ammoniak führt. Die Versuche ergaben in der Tat, dass auf diese Weise mittelschweres Wasser gebildet wird. Dabei braucht man als „schweres" Wasser natürlich kein reines „schweres" Wasser vom Molekulargewicht 20 zu verwenden, sondern es genügt ein angereichertes Wasser, wofern dessen Gewicht genügend genau bestimmt werden kann. Bezeichnet man dieses Gewicht des schweren Wassers (einschliesslich Kölbchen) mit g_2, das des gewöhnlichen Wassers mit g_1 und das Gewicht des mittelschweren Wassers, welches durch Zusatz einer gewöhnlichen Wasserstoffverbindung zu dem „schweren" Wasser entstanden ist, mit g, so gilt für den Bruchteil γ der Wasserstoffatome dieser Verbindung, die sich am Austausch mit den Wasserstoffatomen des Wassers beteiligen

$$\gamma = \frac{g_2 - g}{g - g_1} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{M_{(S)}}{M_{(H_2O)}} \cdot \frac{H_{(H_2O)}}{H_{(S)}},$$

wo S die pro Kubikzentimeter Wasser zugesetzte Menge Substanz der Wasserstoffverbindung in Gramm ist, $M_{(S)}$ deren Molekulargewicht, $H_{(S)}$ deren Gehalt an Wasserstoffatomen pro Molekül (z. B. bei NH_4Cl ist $H_{(S)} = 4$), und $M_{(H_2O)} = 18$, $H_{(H_2O)} = 2$ ist.

Für NH_4Cl (Merck pro analysi) ergab sich z. B. bei Benutzung von schwerem Wasser mit einem Gehalt von $\frac{H^2}{H^1} = 1:800$ für

$$g_1 = 16{\cdot}60071, \quad g_2 = 16{\cdot}60167, \quad g = 16{\cdot}60131,$$

wenn auf 1 g Wasser 0·7 g NH_4Cl verwandt wurden. Die Trennung von NH_4Cl und H_2O geschah durch Destillation bei vermindertem Druck. Das bei der ersten Destillation mit fortgehende NH_3 — das Destillat reagiert etwas alkalisch — wurde bei der zweiten Destillation durch einen Tropfen Schwefelsäure zurückgehalten. Für γ ergibt sich aus diesen Daten der Wert 1·25, d. h. praktisch Eins. Es stehen also alle vier Wasserstoffatome des Ammoniums in stetem Austausch mit den H-Atomen des Wassers[1]). Dass γ etwas zu hoch gefunden wird kann zum Teil auf Wägefehlern, zum Teil auf ungenügender Reinigung des Wassers durch Destillation (unreines NH_4Cl?) beruhen.

Von organischen Verbindungen wurde am eingehendsten Rohrzucker untersucht, weil er sehr rein erhalten werden kann, sehr löslich ist und Wasserstoffatome in verschiedener Bindung enthält. Hier wurde nicht nur nachgewiesen, dass durch Zusatz von gewöhnlichem Zucker zu schwerem Wasser das Wasser mittelschwer wird, sondern auch weiterhin, dass der mittelschwere Zucker wiederum durch Behandlung mit gewöhnlichem Wasser dessen spez. Gewicht erhöht. Die Versuche wurden so durchgeführt, dass zwei Proben von etwa 100 g reinstem Rohrzucker (zu Verbrennungszwecken) in je 50 g Wasser in der Wärme gelöst wurden, wobei einmal gewöhnliches und einmal „schweres" Wasser zur Verwendung kam. Es wurden verschiedene Sorten schweres Wasser mit $\frac{H_2}{H_1}$ von 1:800 bis 1:400 benutzt. Das Wasser wurde dann (mit Verlust von wenigen Kubikzentimetern) im Wasserbad unter vermindertem Druck abdestilliert. Das gewöhnliche Wasser zeigte niemals irgendeine sicher feststellbare Veränderung seiner Dichte, während das schwere Wasser bei dieser Behandlung erheblich an Dichte verlor. So betrug bei obiger Bezeichnungsweise in einem Versuch mit Wasser 1:400

$$g_1 = 16{\cdot}60076,$$
$$g_2 = 16{\cdot}60264,$$
$$g = 16{\cdot}60195.$$

Hierbei wurde auf 1 g Wasser 1·95 g Rohrzucker verwandt. Danach ist $\gamma = 0{\cdot}50$, d. h. rund die Hälfte aller Wasserstoffatome des Rohrzuckers steht in ständigem Austausch mit den Wasserstoffatomen des Wassers.

[1]) Der Austausch erfolgt sicherlich über das Gleichgewicht $NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$ und zeigt die Gleichwertigkeit der H-Aöome im NH_4^+.

In einem anderen Versuch war

$$g_1 = 16{\cdot}60068,$$
$$g_2 = 16{\cdot}60255,$$
$$g = 16{\cdot}60196.$$

Hier kamen auf 1 g Wasser 1·88 g Rohrzucker. Danach ergibt sich $\gamma = 0{\cdot}41$; es stünden danach also weniger als die Hälfte der H-Atome im Austausch. Die Genauigkeit der Versuche ist nicht so gross, als dass eine Entscheidung hier zwischen möglich wäre. Für grössere Richtigkeit des zweiten niederen Wertes von γ spricht die Rückumwandlung des so entstandenen schwereren Zuckers durch gewöhnliches Wasser in leichteren Zucker. Zur Bestimmung des hierbei wirksamen Bruchteiles γ ist die obige Formel an Stelle $\frac{g_2 - g}{g - g_1}$ der reziproke Wert $\frac{g - g_1}{g_2 - g}$ einzusetzen, wo jetzt g_2 das Gewicht des mittelschweren Wassers ist, mit welchem sich der Zucker vor Behandlung mit dem gewöhnlichen Wasser im Gleichgewicht befunden hatte. Man erhält so:

$$g_1 = 16{\cdot}60076,$$
$$g_2 = 16{\cdot}60195,$$
$$g = 16{\cdot}60111,$$

wobei auf 1 g Wasser etwas über 2 g Rohrzucker kommt. Für die im Zucker zurückgebliebenen Wassermengen von einigen Kubikzentimetern, welche von der ersten Destillation stammen, ist eine kleine Korrektur angebracht. Für γ ergibt sich hier sogar nur 0·38.

Aus diesen Versuchen ist also zu schliessen, dass die knappe Hälfte der Wasserstoffatome des Rohrzuckers sich im Austausch mit den H-Atomen des Wassers befinden. Es liegt nahe, diese Rolle den H-Atomen der acht Hydroxylgruppen des Rohrzuckers zuzuschreiben und diesen Befund mit der Tatsache der elektrolytischen Dissoziation des Zuckers in Verbindung zu bringen. Ob noch einige weitere H-Atome in den Austausch mit einbezogen werden, kann infolge der Ungenauigkeit der Versuche noch nicht entschieden werden. Eine Erhöhung der Genauigkeit ist aber ohne weiteres möglich, und die Versuche werden in dieser Richtung fortgesetzt.